JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 36.

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des sechsunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(27. Juni 1887.)

Seite

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. Dreizehnte Abhandlung: F. Stohmann, P. Rodatz und W. Herzberg: Ueber den Wärmewerth der Benzoësäure und ihrer Derivate 1

L. Varnholt: Synthese der isomeren Monochlorsalicylsäuren 16

Br. Franke: Beiträge zur Chemie des Mangans. (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. Meyer) . . 31

C. Gonzalez: Zur Kenntniss der Parawolframate . . . 44

Chr. Göttig: Bemerkungen zur Krystallisation der Alkalien aus alkoholischer Lösung 56

Zweites Heft.

(16. Juli 1887.)

P. Klason: Ueber die Einwirkuug von Säuren auf Rhodanwasserstoff 57

Derselbe: Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Kohlenoxysulfides 64

Derselbe: Quantitative Bestimmung des Rhodanwasserstoffs 74

Seite

R. Otto u. K. Voigt: Zur Kenntniss des starren α-Dichlorcyanäthyls. Ueberführung desselben in das mit dem Kyanäthin isomere Cyanurtriäthyl 77

W. Hentschel: Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper 99

A. Michael: Antwort auf eine Bemerkung von L. Claisen 113

E. v. Meyer: Darstellung von Jodbenzol aus Phenylhydrazin und titrimetrische Bestimmung des letzteren 115

Drittes Heft.

(8. August 1887.)

Alex. Ehrenberg: Ueber substituirte Derivate des Methylendiamins 117

F. Stohmann: **Calorimetrische Untersuchungen.** 14. Abhandlung: Ueber die Beziehungen der nach verschiedenen Methoden ermittelten Verbrennungswärmen organischer Verbindungen 131

Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids, mitgetheilt von A. Weddige.

I. A. Weddige: Ueber Acetyl-o-Amidobenzamid und einige Derivate desselben 141

II. M. Körner: Ueber Benzoyl-o-Amidobenzamid . . . 155

Br. Franke: Beiträge zur Chemie des Mangans 166

A. Michael u. G. M. Browne: Zur Isomerie in der Crotonsäurereihe 174

Viertes Heft.

(27. August 1887.)

Cl. Winkler: Mittheilungen über das Germanium. Zweite Abhandlung 177

W. Hentschel: Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper 209

G. Mc Gowan: Ueber Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs 216

H. Fischer: Verarbeitung Stassfurter Kalisalzlauge mit überwiegendem Kochsalzgehalt 222

Fünftes und sechstes Heft.

(15. September 1887.)

Seite

J. Tröger: Ueber einige mittelst nascirenden Formaldehydes entstehende Basen 225

C. Ullmann: Zur Kenntniss der Derivate des Triphenylmethans 246

O. Loew u. Th. Bokorny: Chemisch-physiologische Studien über Algen 272

E. von Meyer: Zur Kenntniss der Blausäure und des Jodcyans 292

G. Gustavson: Ueber eine neue Darstellungsmethode des Trimethylens 300

Derselbe: Ueber die Umlagerung des Trimethylenbromids in Propylenbromid 303

Siebentes Heft.

(18. October 1887.)

W. Hentschel: Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper 305

M. Müller: Ueber die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bleiröhren 317

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

38. A. Reformatsky: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Diäthylketon; Synthese des Diäthylmethylcarbinols 340

39. P. Menschikoff: Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Jodzinkäthyl auf Butyron . . 347

Achtes Heft.

(7. November 1887.)

F. Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen.

15. Abhandlung: Ueber den Wärmewerth weiterer Benzoylverbindungen von F. Stohmann, P. Rodatz und W. Herzberg 353

Seite

Untersuchungen über Isatosäure und Abkömmlinge derselben, mitgetheilt von **E. von Meyer.**

IV. G. Schmidt: Ueber Isatosäure 370

L. v. Dobrzycki: Ueber paraisobutylirte Orthooxybenzolcarbonsäure 389

Neuntes und zehntes Heft.

(3. December 1887.)

R. u. W. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone 401

R. Otto: Zur Kenntniss der Disulfone der Formel $\overset{II}{R}\overset{I}{R}_2(SO_2)_2$ und $\overset{II}{R}_2(SO_2)_2$ (nach Untersuchungen von R. C. Casanova) 433

B. Franke: Beiträge zur Chemie des Mangans 451

W. Hentschel: Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper (IV. Abhandlung) 468

Elftes Heft.

(19. December 1887.)

C. J. Lintner: II. Studien über Diastase. 481

R. Schneider: Ueber das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens zum Jod und über zwei neue Arsenverbindungen 498

A. C. Geitel: Ueber Minjak Tengkawang, ein aus Borneo stammendes festes Pflanzenfett 515

Register 519

Berichtigungen 528

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Dreizehnte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Benzoylverbindungen;

von

F. Stohmann, P. Rodatz und W. Herzberg.

Die Bestimmung der Wärmewerthe der sämmtlichen in Folgendem zu erwähnenden Verbindungen erfolgte durch Verbrennen in freiem Sauerstoff. Bei der geringen Flüchtigkeit der Substanzen waren besondere Vorsichtsmassregeln nicht erforderlich. Die zu untersuchenden Körper wurden im geschmolzenen Zustande in kleine Glaslämpchen mit verhältnissmässig kurzem Halse gebracht. Bei den schwerer schmelzbaren ist, durch Einfügung von Platindrähten in den Asbestdocht, für eine Uebertragung von Wärme von der Flamme auf die zu verbrennende Substanz gesorgt. Durch Anwendung diesse Hülfsmittels gelingt es leicht, selbst die erst bei 120° schmelzende Benzoësäure zu verbrennen. Die Verbrennung der sämmtlichen hier vorliegenden Verbindungen erfolgt äusserst leicht ohne jede Spur von Russbildung; bei Anwendung von 0,7 bis 0,8 Grm. Substanz ist sie in durchschnittlich 15 Minuten beendigt.

1. Benzoësäure $C_6H_5.COOH$. 122.

Wir haben den Wärmewerth der Benzoësäure bereits früher[1]) durch Verbrennen mit Kaliumchlorat bestimmt und

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 303 (Abh. I).

dafür 766 282 cal. gefunden. Theils um einen Vergleich beider Methoden zu haben, theils um die beobachtete, vielen weiteren Berechnungen zu Grunde zu legende Zahl zu controlliren, haben wir noch eine Reihe von neuen Verbrennungen der Säure in freiem Sauerstoff ausgeführt.

Wärmewerth der Benzoësäure.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6328	772 016
2.	6328	772 016
3.	6329	772 138
4	6289	767 258
5.	6278	765 916
6.	6328	772 016
7.	6317	770 674
8.	6327	771 894
9.	6324	771 528
10.	6305	769 210
Mittel	6315	770 467
Bildungswärme[1])		94 533

Die nach den beiden verschiedenen Methoden ermittelten Werthe stimmen daher sehr nahezu überein. Bezeichnet man den nach der Kaliumchlorat-Methode gefundenen Werth mit 100, so ist der hier ermittelte 100,5. Bei dem nahen Zusammenfallen der Einzelbestimmungen, unter denen sich bei den einzelnen gleich grosse Abweichungen in beiden Reihen zeigen, würde es durchaus zulässig sein, aus den sämmtlichen Beobachtungen einen Mittelwerth abzuleiten. Wir sehen jedoch hiervon ab und verwenden im Folgenden nur die jetzt gefundene Zahl.

2. Benzoësäure-Anhydrid $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. 226.

Es sind zwei Reihen von Bestimmungen des Wärmewerthes des Benzoësäure-Anhydrids ausgeführt. Zu der ersten (1 bis 5) diente ein von Kahlbaum bezogenes Material, zu der anderen (6 bis 9) ein von uns durch Destillation des vorigen weiter gereinigtes Präparat. Dasselbe siedete

[1]) C = 94 Cal., H_2 = 69 Cal.

bei 355° bis 357° (corrigirt), der Schmelzpunkt der beim Erkalten erstarrenden Masse lag zwischen 41,6° und 42°. Die Wärmewerthe beider Präparate erwiesen sich als identisch. Es ist daher aus sämmtlichen Bestimmungen der Mittelwerth abgeleitet worden.

Wärmewerth des Benzoësäure-Anhydrids.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6864	1551 264
2.	6879	1554 654
3.	6910	1561 660
4.	6879	1554 654
5.	6913	1562 338
6.	6879	1554 654
7.	6863	1551 038
8.	6881	1555 106
9.	6904	1560 304
Mittel	6886	1556 185
Bildungswärme		104 815

3. Benzaldehyd $C_6H_5.COH$. 106.

Der Benzaldehyd ist von uns selbst aus blausäurefreiem, durch Destillation von Pfirsichkernen von Schimmel u. Co. fabricirtem, Bittermandelöl dargestellt. Dasselbe wurde durch Schütteln mit Natriumbisulfit in die krystallisirte Bisulfitverbindung übergeführt, diese sorgfältig, unter Abpressen, mit Alkohol gewaschen, dann mit Natriumcarbonat zerlegt, und der Aldehyd durch Destillation mit einströmendem Wasserdampf abgeschieden und durch Chlorcalcium entwässert. Die Verbrennung geschah unmittelbar nach der Darstellung.

Wärmewerth des Benzaldehyds.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7907	838 142
2.	7934	841 004
3.	7973	845 138
4.	7950	842 700
Mittel	7941	841 746
Bildungswärme		23 254

4. Benzylalkohol. $C_6H_5.CH_2OH$. 108.

Von uns selbst aus reinem Benzaldehyd mit wässrigem Kali, genau nach den Angaben von R. Meyer[1]) dargestellt.

Wärmewerth des Benzylalkohols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8294 . . .	895 752
2.	8310 . . .	897 480
3.	8271 . . .	893 268
4.	8284 . . .	894 672
5.	8285 . . .	894 786
6.	8293 . . .	895 644
Mittel	8289,5 . . .	895 267
Bildungswärme	. . .	38 733

5. Aether der Benzoësäure.

A. Aether der Alkylreihe.

Die sämmtlichen hier in Betracht kommenden zusammengesetzten Aether, mit Ausnahme des Amylbenzoats, sind von uns selbst dargestellt. Benzoësäure wurde in dem betreffen-Alkohol gelöst und unter Erwärmen so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Säure nicht mehr absorbirt wurde. Das Produkt wurde mit Wasser zur Abscheidung des Aethers versetzt, mit Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei die Aether glatt bei den anzuführenden Siedepunkten übergingen.

a) Benzoësäure-Methyläther $C_6H_5.CO.O.CH_3$. 136.

Siedepunkt 195,5° bei 768 Mm. Druck. Spec. Gew. 1,103 bei 15°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Methyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6954 . . .	945 744
2.	6922 . . .	941 392
3.	6949 . . .	945 064
4.	6939 . . .	943 704
Mittel	6941 . . .	943 976
Bildungswärme	. . .	84 024

[1]) Ber. 14, 2394.

b) Benzoësäure-Aethyläther $C_6H_5.CO.O.C_2H_5$. 150.

Siedepunkt 211,3° bis 211,5° bei 762 Mm. Druck. Spec. Gew. 1,050 bei 15°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7290	1093 500
2.	7335	1100 250
3.	7316	1097 400
4.	7373	1105 950
5.	7310	1096 500
6.	7319	1097 850
7.	7358	1103 700
Mittel	7329	1099 307
Bildungswärme		91 693

c) Benzoësäure-Propyläther $C_6H_5.CO.O.C_3H_7$. 164.

Dargestellt aus von Kahlbaum bezogenem normalem Propylalkohol; derselbe wurde vor der Verwendung mittelst des Linnemann'schen Kugelrohres rectificirt und der bei 97,5° unter 757 Mm. Druck übergehende Antheil benutzt.

Siedepunkt des Aethers 229,2° bis 229,6° bei 766 Mm. Druck. Spec. Gew. 1,0248 bei 15°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Propyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7643	1253 452
2.	7628	1250 992
3.	7657	1255 748
4.	7682	1259 848
Mittel	7652	1255 010
Bildungswärme		98 990

d) Benzoësäure-Isobutyläther $C_6H_5.CO.O.C_4H_9$. 178.

Dargestellt aus von Kahlbaum bezogenem Isobutylalkohol, welcher vor der Verwendung mittelst des Linnemann'schen Apparates rectificirt wurde. Verwandt wurde der unter einem Druck von 746 Mm. bei 106,6° übergehende Antheil.

Siedepunkt des Aethers 234° bei 755 Mm. Druck. Spec. Gew. 1,0018 bei 15°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Isobutyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7976 . . .	1419 728
2.	7961 . . .	1417 058
3.	7947 . . .	1414 566
4.	7917 . . .	1409 226
5.	7920 . . .	1409 760
6.	7914 . . .	1408 692
7.	7892 . . .	1404 776
Mittel	7933 . . .	1411 972
Bildungswärme	. . .	105 028

e) Benzoësäure-Amyläther $C_6H_5.CO.O.C_5H_{11}$. 192.

Von Kahlbaum bezogenes Präparat. Dasselbe wurde rectificirt und der zwischen 253,2° und 253,9° übergehende Antheil, welcher 0,9916 spec. Gew. zeigte, zu den Bestimmungen verwandt.

Wärmewerth des Benzoësäure-Amyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8191 . . .	1572 672
2.	8157 . . .	1566 144
3.	8184 . . .	1571 328
Mittel	8177 . . .	1570 048

B. Aether der Phenolreihe.

Die sämmtlichen Aether der Phenolreihe sind von uns selbst, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf dieselben Phenole, welche zur Bestimmung ihrer Wärmewerthe gedient hatten, (vergl. Abhandl. VII und IX[1]) dargestellt. Bei Anwendung molekularer Verhältnisse geht die Einwirkung des Benzoylchlorids bei sehr mässigem Erwärmen vor sich. Nach dem Erkalten erstarrt das Produkt zu einer fast farblosen, krystallinischen Masse des Benzoësäure-Aethers, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 464; **34**, 311.

chemisch rein zu erhalten ist. Nur das Thymol macht hier eine Ausnahme. Nach beendeter Einwirkung des Benzoylchlorides verwandelt sich die Substanz in eine bräunlich gefärbte, äusserst zähe Masse von der Consistenz der Terpentine, die selbst nach längerer Zeit und bei starker Abkühlung keine Spur von Krystallisation zeigt. Die Reindarstellung des Aethers gelingt aber leicht, wenn man die Substanz in Petroleumäther löst und mit wässrigem Kali ausschüttelt, wobei eine Menge braun gefärbter Materie in die wässrige Lösung geht. Bei freiwilligem Verdunsten der Petroleumäther-Lösung scheidet sich der Aether in fast farblosen Krystallen ab. Diese sind aus Alkohol umzukrystallisiren und ganz farblos zu erhalten. Der Benzoësäure-Thymyläther schmilzt schon bei einer Temperatur von 32° und bildet beim Erkalten seiner heiss gesättigten alkoholischen Lösung Oeltröpfchen, die sehr lange im unterkalteten Zustande verharren, aber in Berührung mit einem Krystall des Aethers sofort erstarren. Um deutlich ausgebildete Krystalle zu erhalten, empfiehlt es sich, entweder die Lösung bei einer 30° nicht übersteigenden Wärme zu sättigen, oder in die Flüssigkeit, sobald sie sich beim Erkalten durch Oeltröpfchen trübt, einige Krystalle des Aethers einzuwerfen.

a) Benzoësäure-Phenyläther $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$. 198.

Farblose, nadelförmige, brüchige Krystalle, Schmelzpunkt 69°. Der gleiche Schmelzpunkt wurde von Döbner[1]) beobachtet.

Wärmewerth des Benzoësäure-Phenyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7612	1507 176
2.	7595	1503 810
3.	7577	1500 246
4.	7606	1505 988
5.	7629	1510 542
6.	7593	1503 414
Mittel	7602	1505 196
Bildungswärme		61 804

[1]) Ann. Chem. 210. 249.

b) Benzoësäure-Para-Kresyläther
$C_6H_5.CO.O.C_7H_7$. 212.

Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 70,6°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Para-Kresyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal
1.	7856	1665 472
2.	7849	1663 988
3.	7857	1665 684
4.	7814	1656 568
5.	7786	1650 632
6.	7820	1657 840
7.	7862	1666 744
Mittel	7835	1660 990
Bildungswärme		69 010

c) Benzoësäure-Ortho-Xylenyläther
$C_6H_5.CO.O.C_8H_9$. 226.

Dargestellt aus dem α-Ortho-Xylenol (1:2:4), welches zur Bestimmung des Wärmewerthes gedient hatte (s. dies. Journ. [2] 34, 316.). Die Krystalle des Aethers schmolzen bei 57°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Ortho-Xylenyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8036	1816 136
2.	8028	1814 328
Mittel	8032	1815 232
Bildungswärme		77 768

d) Benzoësäure-Pseudocumenyläther
$C_6H_5.CO.O.C_9H_{11}$. 240.

Dargestellt aus α-Pseudocumenol. Die Krystalle des des Aethers schmolzen bei 63°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Pseudocumenyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8209	1970 160
2.	8241	1977 840
3.	8187	1964 880
4.	8199	1967 760
5.	8195	1966 800
6.	8188	1965 120
Mittel	8203	1968 760
Bildungswärme		87 240

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Bestimmungen 4 bis 6, trotz ihrer sehr guten Uebereinstimmung, zu niedrig sind und dass hierdurch das Mittel aller sechs Bestimmungen zu sehr herabgedrückt ist. Wenn der Wärmewerth der homologen Verbindungen durch den Eintritt jeder Methylgruppe um 156 Cal. erhöht wird, so musste die Verbrennungswärme des Benzoësäure-Cumenyläthers, abgeleitet aus der des Benzoësäure-Phenyläthers, 1505,2 + 3 . 156 = 1973,2 Cal. betragen, würde also dem Mittel der Bestimmungen 1 und 2 sehr annähernd entsprechen. Da wir aber keine Erklärung für den niedrigeren Ausfall der Bestimmungen 3 bis 6 haben, so halten wir uns nicht für berechtigt, dieselben zu streichen, sondern müssen sie, obgleich wir sie für fehlerhaft halten, unter ausdrücklichem Hinweis auf ihre wahrscheinliche Fehlerhaftigkeit mit aufnehmen.

e) Benzoësäure-Thymyläther $C_6H_5 . CO . O . C_{10}H_{13}$. 254.

Ueber die Darstellung s. S. 7 Kleine schuppenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 32°.

Es wurden drei Bestimmungen des Wärmewerthes ausgeführt. Zu den beiden ersten wurde der Aether im geschmolzenem, unterkalteten, zu der letzten im festen Zustande verwandt. Da das Resultat der letzten Verbrennung mit dem der beiden ersten, wenn man die Schmelzwärme berücksichtigt, durchaus genügend übereinstimmt, so nehmen wir, obgleich nur eine directe Beobachtung vorliegt, das Resultat der letzten Verbrennung als dem Mittelwerth für den festen Aether entsprechend an. Wir sind hierzu um so mehr berechtigt, als die gefundene Zahl durchaus genügend mit der berechneten, 1505,2 + 4 . 156 = 2129,2 Cal., übereinstimmt.

Wärmewerth des Benzoësäure-Thymyläthers.

		pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	flüssig	8391 . . .	2131 314
2.	„	8402 . . .	2134 108
3.	fest	8380 . . .	2128 520
Bildungswärme des festen Aethers			90 480

f) Benzoësäure-Resorcyläther $C_6H_4\begin{cases}O.C_6H_5.CO\\O.C_6H_5.CO\end{cases}$. 318.

Dargestellt durch Erwärmen von 2 Mol. Chlorbenzoyl mit 1 Mol. Resorcin. Das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Produkt wurde fein gepulvert, mit wässrigem Kali in der Kälte gewaschen, um etwa vorhandenes Monobenzoat fortzunehmen, und aus Alkohol umkrystallisirt. Den Krystallen haftete eine Spur von Farbstoff an, dessen Entfernung auch durch Behandlung mit Knochenkohle nicht völlig gelang. Sie behielten nach mehrmaligem Umkrystallisiren ein gelbliches Ansehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 117°.

Wärmewerth des Benzoësäure-Resorcyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7056 . . .	2243 808
2.	7039 . . .	2238 402
3.	7022 . . .	2232 996
4.	7039 . . .	2238 402
Mittel	7039 . . .	2238 402
Bildungswärme	. . .	124 598

1. Wärmewerth der beim Uebergang vom Benzol in Benzoësäure verlaufenden Processe.

Die Benzoësäure lässt sich als ein Benzol betrachten, in welchem ein Wasserstoffatom durch Carboxyl vertreten ist.

$$C_6H_5.COOH = C_6H_6 - H + COOH.$$

Die Differenz des Wärmewerthes des Benzols und der Benzoësäure giebt daher das x der Gleichung:

$$x = -H + COOH.$$

Der Wärmewerth des Benzols (flüssig) ist 779 530 cal.[1]),
der der Benzoësäure ist nach Obigem . . 770 467 „
Also ist $-H + COOH =$ . . . . . —9 063 „

Oder durch die Substitution von einem Wasserstoffatom im Benzol durch eine Carboxylgruppe wird, bei der Entstehung

[1]) Abhandl. VI dies. Journ. [2] **33**, 257.

der festen Benzoësäure, der Wärmewerth um rund 9 Cal. erniedrigt.

Unsere Beobachtungen ergeben uns aber auch die Werthe der Zwischenglieder dieses Endprocesses. Führen wir zunächst Benzol durch Substitution von einem Atom Wasserstoff durch die Methylgruppe in Toluol über, so haben wir nach Früherem[1]):

$$C_6H_5 . CH_3 = C_6H_6 - H + CH_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +156 \text{ Cal.}$$

Der Wärmewerth des Toluols ist daher . . . 935,5 Cal.

Ersetzt man im Toluol ein Atom Wasserstoff der Methylgruppe durch ein Hydroxyl, so wird das Toluol in Benzylalkohol verwandelt.

$$C_6H_5 . CH_3 - H + OH = C_6H_5 . CH_2OH.$$

Der Wärmewerth des Benzylalkohols ist nach S. 4 895,3 Cal. Die Differenz zwischen Toluol und Benzylalkohol beträgt daher 40,2 Cal.

In Abhandlung VIII[2]) folgerten wir aus ganz anderen Beobachtungen:

„Ersetzt ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom in einer Methylgruppe, so beträgt die Wärmetönung −40,5 Cal.“

Wir haben durch den Uebergang vom Toluol zum Benzylalkohol die schönste Bestätigung für obigen Ausspruch.

Der Benzylalkohol steht wieder in engen Beziehungen zu seinen Isomeren. Wir haben gefunden für[3]):

			Differenz
Phenyl-Methyläther	$C_6H_5 . O . CH_3$	901 282 cal.	6 015 cal.
Benzylalkohol . .	$C_6H_5 . CH_2OH$	895 267 „	
Kresole (flüssig) .	$C_6H_4 . OH . CH_3$	882 288 „	12 979 „

Die verschiedene Function der Atomgruppen in isomeren Molekülen bedingt daher gänzlich verschiedene Wärmewerthe.

Durch Oxydation des Benzylalkohols geht die Carbinolgruppe in die Aldehydgruppe unter Austritt der Elemente des Wassers über:

$$C_6H_5 . CH_2OH + O = C_6H_5 . COH + H_2O.$$

Die Differenz des Wärmewerthes des Benzylalkohols

---

[1]) Abhandl. XI. dies. Journ. [2] 35, 29.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 472.

[3]) Abhandl. XI dies. Journ. [2] 35, 33.

und des Benzaldehyds entspricht der Wärmetönung dieses Processes. Wir haben:

Benzylalkohol . . .	895 267	cal.
Benzaldehyd . . .	841 746	„
	53 521	cal.

Die Aldehydgruppe hat daher einen um 53,5 Cal. geringeren Wärmewerth als die Carbinolgruppe und es ist daher:

$$\overset{|}{C}H_2OH + O = O\overset{|}{C}H + H_2O \quad . \; . \; . \quad -53{,}5 \text{ Cal.}$$

Durch Ersatz des Wasserstoffs der Aldehydgruppe durch ein Hydroxyl wird der Benzaldehyd in feste Benzoësäure verwandelt, es geht die Aldehydgruppe, unter gleichzeitiger Aenderung des Aggregatzustandes, in Carboxyl über. Die Differenz des Wärmewerthes beider Verbindungen ergiebt die Wärmetönung dieser Processe. Wir haben:

Benzaldehyd . . .	841 746	cal.
Benzoësäure	770 467	„
	71 279	cal.

Wie weit die Aenderung des Aggregatzustandes an dieser Wärmetönung betheiligt ist, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, da die Schmelzwärme der Benzoësäure nicht bekannt ist. Letztere dürfte aber 3 bis 4 Cal. nicht übersteigen. Es ist daher:

$$O=\overset{|}{C}-OH \text{ (fest)} = (O=\overset{|}{C}-H) - H + OH \text{ (flüssig)} - 71{,}3 \text{ Cal.}$$

oder bei gleichem Aggregatzustand beider, annähernd:

$$O=\overset{|}{C}-OH = (O=\overset{|}{C}-H) - H + OH - 68 \text{ Cal.}$$

Die sämmtlichen hier verlaufenden Processe lassen sich daher in folgenden Gleichungen zusammenfassen:

$C_6H_6 - H + CH_3 = C_6H_5 . CH_3$ . . . . . $+156$ Cal.
$C_6H_5 . CH_3 - H + OH = C_6H_5 . CH_2OH$ . . $-40{,}2$ „
$C_6H_5 . CH_2OH + O - H_2O = C_6H_5 . COH$. $-53{,}5$ „
$C_6H_5 . COH - H + OH = C_6H_5 . COOH$ . . $-71{,}3$ „

Die Summe sämmtlicher Processe ergiebt wie oben:

$$-H + COOH = -9 \text{ Cal.}$$

2. Wärmetönung der Umwandlung von Benzoësäure in Benzoësäure-Anhydrid.

Der Wärmewerth des Benzoësäure-Anhydrids ist 1556185 cal.
Der Wärmewerth von 2 Mol. Benzoësäure ist 1540934 „
Differenz -15251 cal.

Oder es ist der Process:

$$2C_6H_5.COOH = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O \quad . \quad . \quad -15{,}2 \text{ Cal.}$$

Die Anhydridbildung ist daher hier, ebenso wie bei der Aetherbildung, ein endothermer Process. Aber sie erfordert eine weit grössere Zufuhr von Kraft, als irgend ein anderer analoger Process. Bei der Bildung der Aether der Phenolreihe[1]), beträgt die negative Wärmetönung 6,7 Cal.. Bei der Bildung des Aethyläthers ist sie nach unseren Beobachtungen —2,4 Cal., wobei der Wärmewerth des Aethylalkohols 324 591 cal.[2]) und der des Aethyläthers 651 570 cal.[3]) Aehnliche Wärmetönungen ergeben sich bei der Bildung der zusammengesetzten Aether der Benzoësäure, wie gleich gezeigt werden wird.

Die hohe negative Wärmetönung bei der Anhydridbildung entspricht durchaus der grösseren Schwierigkeit der chemischen Umwandlung der Benzoësäure in ihr Anhydrid.

Zu im wesentlichen gleichem Resultat kommt man, wenn man die von Berthelot für Essigsäure und Essigsäureanhydrid gegebenen Werthe mit einander vergleicht. Nach Berthelot[4]) ist die Bildungswärme der flüssigen Essigsäure aus den Elementen 116 Cal., die des flüssigen Essigsäure-Anhydrids ist 2×75 Cal. Die Verbrennungswärme der ersteren ist demnach 210 Cal., die der letzteren 433 Cal., und hiernach ist die Wärmetönung beim Uebergang der Essigsäure in Essigsäureanhydrid = — 13 Cal.

3. Wärmetönung bei der Bildung der Aether der Benzoësäure.

Die Wärmewerthe der hier in Betracht kommenden Körper sind nach Obigem:

	cal.
Benzoësäure	770 467
Benzoësäure-Methyläther . . .	943 976
Benzoësäure-Aethyläther . . .	1099 307

[1]) Abhandl. XI dies. Journ. [2] **35**, 34.
[2]) Abhandl. V dies. Journ. [2] **32**, 424.
[3]) Dies. Journ. [2] **35**, 138.
[4]) Méchanique chimique **1**, 407.

Benzoësäure-Propyläther . . .	1255 010
Benzoësäure-Isobutyläther . . .	1411 972
Benzoësäure-Amyläther	1570 048
Benzoësäure-Phenyläther . . .	1505 196
Benzoësäure-Kresyläther . . .	1660 990
Benzoësäure-Xylenyläther . . .	1815 232
Benzoësäure-Pseudocumenyläther	1968 760
Benzoësäure-Thymyläther . . .	2128 520
Benzoësäure-Resorcyläther . . .	2238 402.

Für die Alkylalkohole, mit Ausnahme des Isobutylalkohols, sind in Folgendem die Werthe angenommen, welche sich in Abhandlung V S. 424[1]) finden. Für den Isobutylalkohol ist der von Louguinine beobachtete Werth von 636 706 cal. benutzt. Für die Phenole finden sich die Wärmewerthe in Abhandlung IX.[2]) Für das feste Thymol benutzen wir die Zahl 1346 232 cal., abgeleitet aus dem corrigirten Werth 1350 Cal. für flüssiges Thymol[3]) und der von uns ermittelten Schmelzwärme.[4])

A. Aether der Alkylreihe.

Die Wärmetönung bei der Bildung der zusammengesetzten Aether finden wir auf gleiche Weise, wie dies bei der Bildung der gemischten Aether der Phenolreihe geschehen ist[5]), durch Vergleichung der Summe der Wärmewerthe der Benzoësäure und des betreffenden Alkohols mit dem Wärmewerthe des Aethers. Die stattfindende Wärmetönung ergiebt sich aus folgenden Gleichungen:

$C_6H_5.COOH + CH_3.OH = C_6H_5.CO.O.CH_3 + H_2O - 5\,015$ cal.
$C_6H_5.COOH + C_2H_5.OH = C_6H_5.CO.O.C_2H_5 + H_2O - 4\,249$ „
$C_6H_5.COOH + C_3H_7.OH = C_6H_5.CO.O.C_3H_7 + H_2O - 3\,487$ „
$C_6H_5.COOH + C_4H_9.OH = C_6H_5.CO.O.C_4H_9 + H_2O - 4\,799$ „
$C_6H_5.COOH + C_5H_{11}.OH = C_6H_5.CO.O.C_5H_{11} + H_2O - 6\,150$ „
Mittel $- 4\,740$ cal.

[1]) Dies. Journ. [2] **32.**
[2]) Dies. Journ. [2] **34,** 311.
[3]) Die Begründung dieser Correction s. Abhandl. XI dies. Journ. [2] **35,** 35.
[4]) Abhandl. IX dies. Journ. [2] **34,** 321.
[5]) Abhandl. XI dies. Journ. **35,** 34.

Die Wärmetönung ist daher überall negativ, der Process der Aetherbildung ist endotherm. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass wir Körper von verschiedenen Aggregatzuständen mit einander vergleichen. Auf der einen Seite feste Benzoësäure und flüssigen Alkohol, auf der andere Seite flüssigen Aether. Würden wir flüssige Benzoësäure in die Rechnung einführen können, was leider nicht thunlich ist, da uns die Kenntniss der Schmelzwärme der Benzoësäure fehlt, so würde der beobachtete Mittelwerth von —4 740 cal. um den Betrag der Schmelzwärme der Benzoësäure verringert werden, er würde annähernd auf —2 Cal. herabsinken, oder denselben Werth erreichen, welchen Berthelot[1]) für andere zusammengesetzte Aether gefunden hat. Die geringe Wärmetönung, welche sich bei der Bildung der zusammengesetzten Aether geltend macht, entspricht der relativ leichten Entstehungsweise, aber auch ihrer leichten Zersetzbarkeit in die Componenten, aus denen sie hervorgegangen sind.

B. Aether der Phenolreihe.

Wir haben hier die zu vergleichenden Körper sämmtlich in gleichem Aggregatzustande, feste Benzoësäure, feste Phenole, krystallisirte Aether. Die bei der Bildung der Aether aus der Benzoësäure erfolgende Wärmetönung entspricht folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5.COOH + C_6H_5.OH = C_6H_5.CO.O.C_6H_5 + H_2O \quad -11070 \text{ cal.}$$
$$C_6H_5.COOH + C_7H_7.OH = C_6H_5.CO.O.C_7H_7 + H_2O \quad -10082 \text{ „}$$
$$C_6H_5.COOH + C_8H_9.OH = C_6H_5.CO.O.C_8H_9 + H_2O \quad -9331 \text{ „}$$
$$C_6H_5.COOH + C_9H_{11}.OH = C_6H_5.CO.O.C_9H_{11} + H_2O \quad -6842 \text{ „}$$
$$C_6H_5.COOH + C_{10}H_{13}.OH = C_6H_5.CO.O.C_{10}H_{13} + H_2O \quad -11821 \text{ „}$$
$$2\,C_6H_5.COOH + C_6H_4.(OH)_2 = C_6H_4\begin{cases}O.C_6H_5.CO\\O.C_6H_5.CO\end{cases} + 2H_2O \quad -13344\times2 \text{ cal.}$$

Mittel —10833 cal.

Die Wärmetönung ist daher hier ebenfalls endotherm, sie beträgt für jedes Molekül des bei der Aetherbildung austretenden Wassers rund 11 Cal. Die verhältnissmässig weite Abweichung vom Mittel, welche sich bei dem Pseudocume-

[1]) Méchanique chimique 1, 107.

nyläther zeigt, ist durch den wahrscheinlich zu niedrig gefundenen Werth des Pseudocumenyläthers, s. S. 9, bedingt. Nehmen wir, an Stelle der beobachteten Zahl, für den Aether den berechneten Werth 1973,2 Cal., so ergiebt sich die den übrigen völlig entsprechende Zahl —11,2 Cal. als Wärmetönung der Aetherbildung.

Jedenfalls beweisen die Zahlen, dass die Wärmetönung bei der Bildung der Aether der Phenolreihe weit grösser ist, als die bei der Bildung der Aether der Alkylreihe stattfindende Wärmetönung, und hiermit steht die schwierigere Bildungsweise der ersteren in vollem Einklange.

Nach dem Vorhergehenden ist zu folgern:

Die Aetherbildung ist immer ein endothermer Process. Die Grösse der Wärmetönung ist aber verschieden je nach der Art der in Reaction tretenden Körper. Sie beträgt bei der Bildung der

Aether der Alkylreihe (Aethyläther S. 13) . .	— 2,4 Cal.
Zusammengesetzte Aether der Alkylreihe, Säure (fest), Alkohol (flüssig), Aether (flüssig) . .	— 4,7 „
Zusammengesetzte Aether der Alkylreihe, Säure (flüssig), Alkohol (flüssig), Aether (flüssig).	— 2,0 „
Aether der Phenolreihe (Abhandl. XI), Phenole, Alkohole und Aether flüssig	— 6,7 „
Zusammengesetzte Aether der Phenolreihe, Säuren, Phenole und Aether fest	—11 „
Anhydridbildung bei Säuren	—15 „

Leipzig, im April 1887.

Synthese der isomeren Monochlorsalicylsäuren;

von

Dr. L. Varnholt.

Die Grundlage meiner Versuche bildete die von Schmitt durchgeführte Synthese der Salicylsäure[1]), nach welcher sich trocknes Kohlensäureanhydrid mit trocknem Phenolnatrium

[1]) Dies. Journ. (2) 31, 397.

direct in der Kälte zu phenylkohlensaurem Natrium vereinigt, und letzteres Salz sich dann beim Erhitzen auf 130° im geschlossenen Apparat quantitativ zu salicylsaurem Natrium umlagert.

Ich stellte mir die Frage: Bildet sich bei Behandlung der Natriumsalze der drei bekannten Chlorphenole mit Kohlensäureanhydrid chlorsalicylsaures Natrium, so dass sich auf diesem Wege die verschiedenen isomeren Chlorsalicylsäuren darstellen lassen?

Diese Frage experimentell zu beantworten, hat ein doppeltes Interesse, denn erstens sind bis jetzt noch keine substituirten Oxybenzoësäuren aus den substituirten Phenolen direct dargestellt, anderseits fehlen von den vier möglichen Monochlorsalicylsäuren noch drei.

Die angestellten Versuche zeigten in der That, dass die Schmitt'sche Reaction sich auch bei Anwendung von Monochlorphenolen vollzieht nach den Gleichungen:

I. $$C_6\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix} ONa + CO_2 = C_6\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix} OCOONa$$

II. $$C_6\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix} OCOONa = C_6\begin{matrix}H_3\\Cl\\OH\\COONa\end{matrix}$$

und die Eigenschaften der erhaltenen Körper liessen keinen Zweifel übrig, dass sich ausschliesslich chlorirte Orthooxybenzoësäuren bilden.

I. Einwirkung von CO_2 auf Parachlorphenolnatrium.

Durch directe, mit der Waage verfolgte Chlorirung von Phenol entsteht ein Gemenge von Para- und Ortho-Chlorphenol, aus dem sich durch häufig wiederholte Fractionirung das reine Parachlorphenol vom Siedepunkt 217° gewinnen lässt. Es ist für die weiteren Versuche ein unbedingtes Erforderniss, dass das angewandte Parachlorphenol vollständig frei von Orthochlorphenol ist, da sich die sonst entstehenden Gemenge späterhin nur höchst unvollständig und schwierig wieder trennen lassen. Die Scheidung der beiden isomeren Chlorphenole lässt sich durch 18—20 Mal wiederholtes Fractioniren erreichen.

Das Natriumsalz des Parachlorphenols kann aus höchst concentrirter alkoholischer Lösung in kleinen weissen Nadeln erhalten werden, es lässt sich jedoch nicht aufbewahren, ist äusserst hygroskopisch, färbt sich an der Luft sofort braun und zersetzt sich bei längerem Stehen zu einer schwarzen, schmierigen Masse.

Zu meiner Reaction ist es ein unbedingtes Erforderniss, absolut trocknes und reines Salz zu verwenden, dessen Darstellung mir anfangs erhebliche Schwierigkeiten bot.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es mir, das Chlorphenolnatrium rein weiss und absolut trocken zu erhalten, wenn ich in folgender Weise operirte:

Die vorher abgewogenen Mengen Natrium und Parachlorphenol werden beiderseitig in viel absolutem Alkohol gelöst und diese Lösungen gemengt. Es wird durch diese Verdünnung eine allzu starke Erwärmung der Lösung vermieden, und man kann in dieser Weise ganz gut ohne Luftabschluss operiren.

Ein Metallschiffchen, welches in einem, beiderseitig mit durchbohrten und mit Glashahn versehenen Korkpfropfen geschlossenen Cylinder sich befindet, wird unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes zur Beseitigung jeglicher Feuchtigkeit längere Zeit bei 150° getrocknet. Nach dem Erkalten füllte ich die alkoholische Lösung in das Schiffchen und erhitzte nun im Luftbade unter stetem Durchleiten eines Wasserstoffstromes. Wenn der Alkohol abgedampft ist, wird wieder Lösung nachgegossen, wobei jedoch stets eine vollständige Erkaltung abgewartet werden muss, da sich gerade bei höheren Temperaturen das Chlorphenolnatrium äusserst empfindlich gegen Luft zeigt.

Es trat bei zu frühzeitigem Oeffnen einmal sogar eine vollständige Verkohlung der ganzen Masse ein.

Nachdem der Alkohol abgedampft ist, trocknet man noch längere Zeit bei 140°—150°. Das trockene, fest zusammengebackene Natriumsalz schlägt man dann schnell aus dem Schiffchen heraus, pulverisirt es und trocknet es weiter in demselben Apparat. Diese Operation wiederholt man so oft, bis das Parachlorphenolnatrium ein vollständig feines, weisses

Pulver ist, welches beim weiteren Trocknen nicht mehr körnig wird und zusammenbackt.

Eine ausgeführte Natriumbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,215 Grm. lieferten 0,102 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 15,4 % Na, während das reine Salz 15,28 % enthält.

Die Einwirkung des Kohlensäureanhydrids wurde in folgender Weise bewirkt:

In einem absolut trockenen, kalten, auf 100 Atmosphären geprüften Autoclav, aus dem die Luft durch Kohlensäuregas verdrängt ist, wird die Substanz, vollständig abgekühlt, schnell eingefüllt. Nachdem der Apparat dann luftdicht geschlossen ist, wird er mit einer, flüssiges Kohlendioxyd enthaltenden Birne luftdicht mittelst Metallansatzes verbunden und das im Autoclaven befindliche Salz auf diese Weise unter den Druck der flüssigen Kohlensäure gesetzt.

In den von mir benutzten Autoclaven liessen sich durch obige einfache Manipulationen 55 Grm. CO_2 einfüllen, so dass bei Anwendung einer entsprechenden Menge Chlorphenolnatrium, wobei jedoch stets ein geringer Ueberdruck im Autoclaven bleiben muss, vollständig quantitativ gearbeitet werden kann.

Die Absorption der Kohlensäure unter Bildung des Chlorphenylcarbonats geht sofort unter lebhafter Erwärmung vor sich, eine Abkühlung ist daher nöthig. Nachdem die Absorption in einer halben Stunde etwa vollendet ist, was man an dem Wiedererkalten der Birne erkennt, habe ich nicht das gebildete Carbonat erst untersucht, sondern den Autoclaven sofort drei bis vier Stunden auf 140°—150° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde durch Oeffnen des Ventils die nicht gebundene CO_2 abgelassen und es zeigte sich, dass die Absorption der Kohlensäure durch das Chlorphenolnatrium quantitativ, der Bildung des chlorsalicylsauren Natriums entsprechend, verlaufen war.

So hatten 104 Grm. Chlorphenolnatrium 30,5 Grm. CO_2 absorbirt, während zur Bildung des chlorsalicylsauren

Natriums 29,4 Grm. nöthig waren, ebenso absorbirten 83 Grm. 24 Grm. CO_2, statt der berechneten 24,34 Grm. Bei den erstmaligen Versuchen fand ich, dass die Substanz zusammengesintert und namentlich an der Oberfläche stark mit schwarzen, schmierigen Massen durchsetzt war. Sie musste aus dem Autoclaven herausgemeisselt werden und hinterliess beim Lösen in Wasser kohlige Rückstände. Diese Uebelstände konnten nur durch den Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit vermieden werden.

Bei genauester Beobachtung aller dieser Vorsichtsmassregeln erhält man nach Beendigung der Reaction die Substanz als fast weisses Pulver. Dasselbe zerfliesst nicht an der Luft und es tritt auch bei längerem Liegen an der Luft keine braune Färbung ein. Im Wasser löst es sich vollständig. Weder beim Lösen, noch beim Zerlegen der wässrigen Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure tritt irgend welche Kohlensäureentwicklung oder Phenolabscheidung auf, ein Zeichen, dass die Umlagerung des Chlorphenylnatriumcarbonates in das chlorsalicylsaure Natrium vollständig vor sich gegangen ist. Aus der wässrigen Lösung dieses Natriumsalzes fällt man die Chlorsalicylsäure mit Salzsäure aus. Dieselbe ist farblos, löst sich in heissem Wasser und lässt sich daraus bequem umkrystallisiren. Nach wiederholter Krystallisation erhält man sie rein.

Die Analyse ergab:

0,186 Grm. Substanz liefern:

0,3307 Grm. CO_2 = 48,5 % C

0,5038 Grm. H_2O = 3,009 % H.

Die Chlorsalicylsäure verlangt 48,69 % C und 2,89 % H.

Die Chlorsalicylsäure aus p-Chlorphenol krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln, Schmelzpunkt 168°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem. Mit Wasserdämpfen geht sie über, mit Fe_2Cl_6 entsteht auch in grosser Verdünnung eine violette Färbung. Sie sublimirt unter ganz geringer Zersetzung und reizt sehr zum Niesen.

Chlorsalicylsaures Natrium, $C_6\overset{OH}{\underset{H_3}{Cl}}COONa$, krystal-

lisirt aus ganz concentrirter wässriger Lösung in kleinen Nadeln, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Chlorsalicylsaures Baryum, $C_6\overset{H_3}{Cl}\overset{OH}{COO}-Ba-\overset{OH}{OOC}\overset{H_3}{Cl}C_6$ + 3 aq., krystallisirt in schönen, breiten Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser.

Chlorsalicylsaures Silber $C_6H_3\overset{OH}{Cl}COOAg$, ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich an der Luft sehr bald schwarz färbt.

Der Methylester wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Chlorsalicylsäure in Methylalkohol dargestellt, daraus mit Wasser ausgefällt, mit kohlensaurer Natriumlösung geschüttelt und aus Alkohol umkrystallisirt.

0,15 Grm. lieferten bei der Verbrennung:
0,286 Grm. CO_2 = 51,63% C,
0,054 Grm. H_2O = 3,99% H,
während die Formel $C_6H_3Cl(OH)COOCH_3$ 51,7% C und 3,70% H verlangt.

Der Methylester ist löslich in Alkohol und krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die bei 48° schmelzen. Er destillirt bei 249° unter theilweiser Zersetzung.

Eine Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der freien Säure, sowie der Salze und Ester stellte ausser allem Zweifel, dass dieselbe mit der m-Chlor-salicylsäure $C_6H_3\overset{COOH}{\underset{Cl}{OH}}$ (1, 2, 5), welche auf verschiedenen Wegen von Brenken[1]), Schmitt[2]), Hübner, Weiss[3]), Beilstein[4]) und Hasse[5]) schon dargestellt wurde, identisch sei.

Die Constitution dieser Säure ist, da sie sowohl aus m-Amidosalicylsäure als auch aus m-Chlor-o-Amidobenzoësäure, anderseits aber auch aus Parachlorphenol dargestellt wurde, festgestellt.

Es folgt daraus, dass bei der Behandlung des p-Chlorphenol-

[1]) Ber. 6, 174. [2]) JB. 1864, S. 385. [3]) Ber. 6, 175.
[4]) Das. 8, 816. [5]) Das. 10, 2090.

natriums mit trockenem Kohlensäureanhydrid sich die Reaction von Schmitt genau in derselben Weise vollzieht, wie beim Phenolnatrium selbst, d. h. das Carboxyl tritt zu dem Hydroxyl auch hier in die Orthostellung, der Eintritt des einen Atoms Chlor in den Phenolkern ist von keinem Einfluss auf die Reaction, und es kann also in dieser Weise die Metachlorsalicylsäure synthetisch quantitativ dargestellt werden.

II. Einwirkung von CO_2 auf Orthochlorphenolnatrium.

Aus dem durch Chloriren von Phenol[1]) entstehenden Gemenge von Para- und Orthochlorphenol lässt sich nach längerem Fractioniren das Orthochlorphenol vom constanten Siedepunkt 176° in ganz erheblichen Mengen gewinnen; ich machte dabei die Beobachtung, dass man bei Anwendung grosser Abkühlung während des Chlorirens (so dass eben eine Erstarrung vermieden wurde) eine um so grössere Bildung von Orthochlorphenol erzielen kann, welche sich bei Eiskühlung sogar bis zu 30% des gebildeten Chlorphenols steigert.

So erhielt ich beim Chloriren von 500 Grm. Phenol in Eiswasser 215 Grm. reines Orthochlorphenol vom Siedepunkt 176°.

Das Orthochlorphenolnatrium gleicht sehr dem Parachlorphenolnatrium. Es lässt sich ebenfalls in Nadeln gewinnen.

Die Darstellung desselben, sowie auch seine Behandlung mit trocknem Kohlensäureanhydrid geschah in genau derselben Weise, wie ich dies schon beim Parachlorphenolnatrium angegeben habe.

Die Absorption der Kohlensäure, sowie die Umlagerung zu chlorsalicylsaurem Natrium geht auch hier quantitativ vor sich, wie dieses bei der häufig wiederholten Durchführung des Processes stets constatirt wurde, vorausgesetzt, dass absolut trockenes Salz in Anwendung kam.

---

[1]) Ann. Chem. 173, 303.

55 Grm. o-Chlorphenolnatrium absorbirten 15 Grm. CO_2, während zur Bildung von chlorsalicylsaurem Natrium 16,13 verlangt werden. 71 Grm. Chlorphenolnatrium absorbirten statt 20,75 Grm. 21,5 Grm. CO_2.

Weder beim Lösen in Wasser, noch beim Ausfällen der freien Säure mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure zeigt sich eine Abscheidung von Chlorphenol oder die geringste Kohlensäureentwicklung, ein Beweis für die vollständige Umlagerung zu Chlorsalicylsäure. Die ausgefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

0,246 Grm. lieferten 0,4375 Grm. CO_2, entsprechend 48,49% C und 0,068 Grm. H_2O, entsprechend 3,07% H.

Die Chlorsalicylsäure verlangt: 48,69% C und 2,84% H.

Die Chlorsalicylsäure krystallisirt in schönen langen Nadeln. Sie schmilzt bei 178°, sublimirt unter ganz geringer Zersetzung, ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie löst sich wie die Metasäure leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig. In Wasser ist sie schwer löslich, 1 Lit. Wasser löst bei 3,5° 0,8 Grm. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv violette Färbung.

Chlorsalicylsaures Natrium, $C_6H_3\begin{matrix}COONa\\OH\\Cl\end{matrix}$, krystallisirt aus ganz concentrirter wässriger Lösung in kleinen Blättchen, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Chlorsalicylsaures Baryum, $C_6H_3\begin{matrix}COO-Ba-COO\\OH\qquad\quad OH\\Cl\qquad\quad Cl\end{matrix}C_6H_3$ + 3 aq., bildet weisse schöne Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser. 0,473 lufttrocknes Salz verlieren 0,0513 Grm. aq. bei 140° = 10,8%; berechnet 10,4% aq.

Chlorsalicylsaures Silber ist ein im Wasser unlöslicher, weisser Niederschlag, der sich an der Luft leicht schwärzt.

Chlorsalicylsaures Blei ist eine weisse, in Wasser unlösliche, krystallinische Masse.

Der Methylester wird durch Einleiten von Chlor-

wasserstoffsäure in die nicht zu concentrirte Lösung der Säure in Methylalkohol gewonnen, er krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Bei 259°—260° destillirt er unter theilweiser Zersetzung.

Bei der Analyse lieferten 0,1255 Grm. 0,237 Grm. CO_2, entsprechend 51,49% C; 0,045 Grm. H_2O, entsprechend 4,05% H.

Der Methylester verlangt 51,47% C und 3,75% H.

Die Constitution der aus Orthochlorphenol bei der Schmitt'schen Reaction entstehenden Säure ergiebt sich aus folgender Erwägung:

Ihrer Bildung aus Orthochlorphenol gemäss, muss das Chlor zum Hydroxyl in der Orthostellung stehen. Andrerseits ist sie gemäss ihrer Darstellungsweise sowie ihrer physikalischen Eigenschaften, wie der Löslichkeit in Chloroform, der Violettfärbung mit Eisenchlorid, der Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen eine Orthooxycarbonsäure. Es kann demnach ihre Constitution nur die folgende sein:

$$C_6H_3\begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2). \\ Cl & (3) \end{cases}$$

Um die Fractionirung und Trennung der beiden Chlorphenole eventuell vermeiden zu können, wurde von mir der Versuch einer Trennung dieser beiden oben charakterisirten Chlorsalicylsäuren aus einem Gemische beider unternommen, es liess sich jedoch weder durch eine fractionirte Krystallisation noch durch Darstellung der Barytsalze eine solche ermöglichen.

Ich erhielt im ersten Falle stets Gemenge beider Säuren, welche zwischen 145° und 150° schmolzen, im zweiten aber nicht zu unterscheidende Krystallisationen, aus denen die Säuren, durch HCl abgeschieden, ebenfalls zwischen 140° und 150° schmolzen.

III. Einwirkung von CO_2 auf Metachlorphenolnatrium.

Ungleich schwieriger, wie die Darstellung seiner Isomeren, erwies sich diejenige des Metachlorphenols. Bekanntlich

entsteht dasselbe nicht beim Chloriren von Phenol, sondern man ist gezwungen, vom Nitrobenzol auszugehen, dieses zu chloriren und dann mittelst der Amido- und Diazoverbindung in das Chlorphenol überzuführen. Ich befolgte dabei die Vorschriften von Beilstein und Kurbatow[1]) und Uhlemann[2]), sah mich jedoch bei Wiederholung veranlasst, diese Vorschriften theilweise wesentlich zu modificiren; da ich in Folge dessen grössere Ausbeuten erzielte, so theile ich an dieser Stelle meine Erfahrungen mit.

Behufs Chlorirung des Nitrobenzols benutzte ich zunächst die von Beilstein und Kurbatow gegebene Vorschrift, die als Chlorüberträger Antimontrichlorid und zwar 20% der angewandten Menge Nitrobenzols empfiehlt.

Ich machte jedoch die Erfahrung, dass die vollständige Entfernung des Antimontrichlorids aus dem Produkt durch Ausschütteln mit conc. Salzsäure sehr unzulänglich und zeitraubend ist, wozu noch kommt, dass die Masse beim nachherigen Schütteln mit Natronlauge eine Emulsion bildet, aus der sich nur sehr langsam das Chlornitrobenzol wieder absetzt, wodurch wesentliche Verluste entstehen.

Diese Uebelstände werden vollständig vermieden bei Anwendung von sublimirtem Eisenchlorid als Chlorüberträger. Es genügt hierbei schon der geringe Zusatz von 2% des Gewichts vom Nitrobenzol, um eine glatte Chlorirung zu erzielen, wobei jedoch die absolute Trockenheit des Nitrobenzols wie auch des eingeleiteten Chlors eine wesentliche Bedingung bildet. Zum Beweise mögen folgende Zahlen gelten.

500 Grm. Nitrobenzol mit 10 Grm. Fe_2Cl_6 versetzt, zeigten beim Einleiten eines Chlorstromes folgende Zunahme:

Bei Beginn		510	Grm.
nach 2	Stunden	553	„
„ 4	„	602	„
„ 6	„	628	„
„ 7	„	642	„
„ $7^1/_2$	„	650	„

[1]) Ann. Chem. 182, 102.
[2]) Ber. 11, 1061.

Das Rohprodukt wird ohne besondere Reinigung destillirt und rectificirt; nach sechsmaliger Rectification resultirten bei Anwendung von 500 Grm. Nitrobenzol durchschnittlich 320 Grm. reines bei 235° siedendes Chlornitrobenzol, während es mir nicht gelang, aus derselben Menge mit Antimontrichlorid mehr wie 250 Grm. Ausbeute zu erlangen.

Die Amidirung des Chlornitrobenzols mittelst Zinn und Salzsäure verläuft glatt, die freie Base wird mit Wasserdämpfen übergetrieben und mehrmals rectificirt.

Ein Versuch, das in Wasser sehr schwer lösliche schwefelsaure Metachloranilin mit Wasser zu digeriren und dann durch Einleiten von salpetriger Säure zu diazotiren, um so durch Erwärmen das Phenol direct zu erhalten, erwies sich als nicht zulässig, da sehr starke Verharzungen eintraten. Ich versuchte deshalb, nach der Uhlemann'schen Vorschrift das Quecksilberdoppelsalz darzustellen und dies mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen. Jedoch traten auch hierbei bedeutende Verharzungen auf, so dass ich diesen umständlichen Weg nicht weiter verfolgte. Die Diazotirung in alkoholischer Lösung und spätere Ausfällung der Diazoverbindung mit Aether brachte ebenfalls keine bedeutendere Ausbeute, da eine ganz unverhältnissmässige Quantität Aether dazu verwandt werden musste, um eine vollständige Fällung der gebildeten Diazoverbindung zu erzielen.

Ich sah nun von einer vollständigen Lösung des Salzes in Alkohol ab, begnügte mich dasselbe mit wenig Alkohol innigst zu verreiben und leitete dann salpetrige Säure unter starker Abkühlung ein. Das schwefelsaure Metachloranilin ging hierbei nach und nach in die in Alkohol lösliche Diazoverbindung über, bei weiterem Einleiten von N_2O_3 in diese höchst concentrirte Lösung fiel dann bei der Uebersättigung das schwefelsaure Diazometachlorbenzol fast vollständig wieder aus.

Auf diese Weise ergaben 15 Grm. schwefelsaures m-Chloranilin mit 50 Ccm. absolutem Alkohol digerirt nach dem Einleiten und Uebersättigen mit N_2O_3 11 Grm. schwefelsaures Diazochlorbenzol, also 84% der theoretischen Ausbeute.

Dies wird dann in viel Wasser gelöst und auf dem Wasserbade die wässrige Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt; der Process verläuft so ohne erhebliche Verharzung.

30 Grm. schwefelsaures Diazometachlorbenzol lieferten, in 1,5 Lit. Wasser gelöst und unter geringem Zusatz von Schwefelsäure erwärmt, 6 Grm. Metachlorphenol, also eine Ausbeute von 32%.

Eine noch bessere und ergiebigere Methode der Ueberführung des schwefelsauren Metachloranilins in das Chlorphenol ist jedoch folgende:

Man löst 10 Grm. in 2 Lit. Wasser, setzt quantitativ die berechnete Menge Schwefelsäure und dann Natriumnitrit unter starker Abkühlung zu, lässt einige Zeit stehen und erhitzt dann auf dem Wasserbade. Es scheiden sich hierbei eine Menge harziger Bestandtheile ab, welche jedoch, mit Aether extrahirt, noch wesentliche Mengen Chlorphenol enthalten. Ich sah deshalb von einer Absonderung der Harze ab, extrahirte mit Aether und reinigte das Chlorphenol durch wiederholte Rectification.

30 Grm. schwefelsaures m-Chloranilin ergaben, in 6 Lit. Wasser gelöst, nach obiger Operation 8,5 Grm. Metachlorphenol vom Siedepunkt 212°, also 50% Ausbeute.

Das Metachlorphenol färbt sich an der Luft leicht braun und krystallisirt stark abgekühlt in Nadeln.

Die Analyse ergab:

0,16 Grm. bilden 0,1873 Grm. AgCl, entsprechend 27,66% Cl. Das Chlorphenol verlangt 27,62% Cl.

Die Darstellung des Natriumsalzes verlief ganz wie beim Parachlorphenol, es ist genau so aussehend, wie die beiden Isomeren, färbt sich sehr leicht an der Luft und zieht rapid Wasser an.

Bei seiner Behandlung mit CO_2 im Autoclaven trat dieselbe Reaction wie bei den Isomeren ein und nach dem Ausfällen mit Salzsäure, welche ebenfalls ohne jegliche Kohlensäureentwicklung vor sich geht, resultirte die Carbonsäure.

Die Analyse derselben lieferte folgende Zahlen:

0,162 Grm. gaben 0,2895 Grm. CO_2, entsprechend 48,73% C und 0,0465 Grm. H_2O, entsprechend 3,18% H.

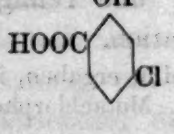
Die Chlorsalicylsäure verlangt 48,69% C und 2,89% H.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 207°, der auch bei dem oft wiederholten Umkrystallisiren und nach der Sublimation sich nicht verändert, so dass demnach die Säure rein ist.

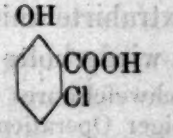
Mit Wasserdämpfen ist die Säure flüchtig, sie sublimirt unter geringer Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung.

Bezüglich ihrer Constitution dürften folgende Erwägungen massgebend sein. Die Art und Weise ihrer Entstehung, die vollständige Löslichkeit in Chloroform, die Färbung mit Eisenchloridlösung, sowie die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen lassen mit Gewissheit auf die Bildung einer Orthooxycarbonsäure schliessen. Da ausserdem durch ihre Entstehung aus Metachlorphenol die Stellung des Chlors zum Hydroxyl bestimmt ist, so sind nur die beiden folgenden Stellungen möglich:

I.



II.



Der einfachste Aufschluss über die Constitution wäre wohl durch Schmelzen mit Kalihydrat zu erlangen gewesen, um so eine Resorcylsäure darzustellen. Dieses konnte wegen des geringen Vorrathes an Säure leider nicht ausgeführt werden, ich musste deshalb versuchen, die Säure auf einem anderen Wege synthetisch aufzubauen, um so die Constitution zu fixiren.

Die Wahrscheinlichkeit sprach dafür, dass bei dem Eintritt des Carboxyls dasselbe zum Chlor eher in die Para-, wie in die Orthostellung treten würde und war diese Annahme richtig, so musste die neue Säure Parachlorsalicylsäure sein $C_6H_3\begin{matrix}COOH\ (1)\\OH\ (2)\\Cl\ (4)\end{matrix}$.

Ich suchte deshalb diese Säure auf synthetischem Wege zu erhalten.

Zu diesem Ziele gelangte ich in folgender Weise.

Die Stellung des von Beilstein und Kurbatow[1]) dargestellten Nitrochlortoluols vom Schmelzpunkt 38° $C_6H_3NO_2$ (CH_3 (1), NO_2 (2), Cl (4)) ist auf Grund folgender Betrachtungen vollständig fixirt.

Dinitrotoluol vom Schmelzpunkt 70,5° hat, da es sowohl aus Ortho- wie auch aus Paranitrotoluol beim Nitriren erhalten wird, unstreitig die Constitution C_6H_3 (CH_3 (1), NO_2 (2), NO_2 (4)).

Dass bei der partiellen Reduction desselben mittelst Schwefelwasserstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung zuerst die Nitrogruppe der Parastellung reducirt wird, weist Beilstein[2]) sehr glatt dadurch nach, dass er das gebildete Nitrotoluidin diazotirt und durch Kochen mit absolutem Alkohol in einfaches Orthonitrotoluol vom Siedepunkt 323° überführt.

Beim Ersetzen dieser Amidogruppe durch Chlor, sowohl nach der Beilstein'schen[3]) Methode, als auch nach der Sandmeyer'schen[4]) Reaction mit Kupferchlorür ist eine Verschiebung nicht annehmbar.

Gelang es mir demnach in diesem Chlornitrotoluol das Methyl zu oxydiren, so musste ich nachdem Reduciren der Nitrogruppe und Ersetzen derselben durch das Hydroxyl unzweifelhaft die Parachlorsalicylsäure erhalten.

Die Darstellung des Nitrochlortoluols wurde nach der Verschrift von Beilstein und Kurbatow ausgeführt, jedoch wählte ich bei der Chlorirung den von Sandmeyer angegebenen Weg mittelst Kupferchlorür. Die Chlorirung ging auch glatt von statten und ich erhielt nach dem Uebertreiben mit Wasserdämpfen das Chlornitrotoluol vom Schmelzpunkt 38° in fast quantitativer Ausbeute.

---

[1]) Ann. Chem. 158, 336.
[2]) Das. 155, 13.
[3]) Das. 158, 336.
[4]) Ber. 17, 1633.

Wie auch schon Beilstein angiebt, trat bei dem Erwärmen des Chlornitrotoluols mit Chromsäure in Eisessig-Lösung auch nach langem Kochen keine Oxydation ein, ebensowenig reagirte Kaliumpermanganat.

Die Angaben von Kelbe und Pfeiffer[1]) über die Oxydation des Isobutylbenzols mittelst HNO_3 brachten mich auf die Idee, auf diese Weise die Oxydation mit Salpetersäure zu versuchen, und in der That ging beim Erhitzen des Chlornitrotoluols mit HNO_3 vom spec. Gew. 1,1 im zugeschmolzenen Rohr auf 185° die Oxydation glatt vor sich.

Ich erhielt eine in schönen, langen Nadeln krystallisirende Nitrochlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 138°—139°, deren Constitution durch ihre Entstehungsweise als $C_6H_3\begin{matrix}COOH\ (1)\\NO_2\ (2)\\Cl\ (4)\end{matrix}$ fixirt ist.

Von einer weiteren Untersuchung dieser bis jetzt noch nicht bekannten Säure wurde vorerst abgesehen.

Durch Lösen in kohlensaurem Natron wurde das Rohprodukt von dem etwa nicht oxydirten Chlornitrotoluol gereinigt, und mittelst Zinn und Salzsäure die Nitrogruppe reducirt. Beim Erkalten krystallisirt die salzsaure Amidochlorbenzoësäure aus, welche aus Wasser umkrystallisirt wurde.

Die Diazotirung derselben mittelst KNO_2 geht fast ohne jede Harzbildung von statten. Die wässrige Lösung wird gekocht, und nach Beendigung der Stickstoffentwicklung krystallisirt beim Erkalten die Parachlorsalicylsäure aus.

Dieselbe war nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein, und schmolz bei 207°.

Bei der Analyse lieferten 0,105 Grm. 0,187 Grm. CO_2, entsprechend 48,56 % C und 0,030 Grm. H_2O, entsprechend 3,17 % H.

Die Chlorsalicylsäure verlangt 48,69 % C und 2,89 % H.

Da sowohl der Schmelzpunkt wie auch die anderen physikalischen Eigenschaften mit denen der von mir aus Metachlorphenol dargestellten Chlorsalicylsäure überein-

[1]) Ber. 19, 1723.

stimmen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die beiden identisch sind.

Diese Arbeit wurde zum grössten Theil im organischen Laboratorium des Polytechnicums zu Dresden ausgeführt, schliesslich noch im chemischen Institut zu Rostock abgeschlossen.

Dresden, im Mai 1887.

Beiträge zur Chemie des Mangans;

von

Br. Franke.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf übermangansaures Kali.

Fügt man zu stark abgekühlter conc. Schwefelsäure trocknes chlorfreies, übermangansaures Kali, so färbt sich die Schwefelsäure schön grün, bei weiterem Eintragen von $KO.MnO_3$ scheidet sich sodann aus der Schwefelsäure eine im reflectirten Lichte metallisch grün glänzende, nicht benetzende Flüssigkeit ab, die von Aschoff[1]) untersucht und als Manganheptoxyd erkannt wurde. Schon Terreil[2]) fand, dass die Abscheidung des Manganheptoxydes aus der grün gefärbten Schwefelsäure durch einen geringen Zusatz von Wasser erzielt werden kann. Die Feuchtigkeit, welche durch die Luft zugeführt wird, genügt nach Terreil, um die Abscheidung der quecksilberartigen Flüssigkeit zu bewirken.

Dass diese von Terreil gemachte Beobachtung richtig ist, kann man anderweitig dadurch beweisen, dass man in gleiche Mengen zweier verschieden concentrirter Schwefel-

[1]) JB. 1860, S. 168.
[2]) Das. 1862, S. 157.

säuren übermangansaures Kali einträgt. Man findet dann, dass sich diese metallglänzende Flüssigkeit zuerst in der weniger concentrirten Säure abscheidet, während sich in der stärkeren Schwefelsäure vielmehr übermangansaures Kali eintragen lässt, ohne dass die Abscheidung des Manganheptoxydes stattfindet. Man ist im Stande, diese grüne Schwefelsäure beinahe vollständig zu entfärben, indem man sie stark abkühlt und vorsichtig, langsam Wasser zusetzt, durch welches sie unter Abscheidung von Manganheptoxyd beinahe vollständig farblos wird. Der Wassergehalt der Schwefelsäure sowohl, wie das Wasser, welches aus der Uebermangansäure durch die später näher zu besprende Umsetzung mit der Schwefelsäure abgeschieden wird, bedingen die Abscheidung des Manganheptoxydes.

Das Manganheptoxyd verpufft, an der Luft erhitzt, unter Feuererscheinung, wobei Mangandioxyd in feinen Flocken abgeschieden wird. Man kann es selbst beim vorsichtigsten Erwärmen nicht destilliren, da es stets unter Verpuffung zerfällt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit grüner, dagegen in Wasser mit violetter Farbe.

Die grün gefärbte Schwefelsäure kann man, falls sie kein Manganheptoxyd enthält, ohne Gefahr erwärmen, wobei sie sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Beim Erkalten scheidet sich dann ein rothbraunes Salz ab, welches später ausführlicher besprochen werden soll.

Erhitzt man jedoch solche grüne Schwefelsäure, die noch viel unzersetztes überschüssiges $KO.MnO_3$ enthält, vorsichtig auf 50°, so entwickeln sich violette Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer dunkelrothen Masse verdichten. Man kann diese violetten Dämpfe auch dadurch erzeugen, dass man die grüne, freies $KOMnO_3$ nicht enthaltende Schwefelsäure auf 30°—40° erwärmt und sehr langsam Wasser zutropfen lässt, wobei sich in grossen Mengen jene violetten Dämpfe entwickeln. Diese letzteren, die sich in der Vorlage zu einer dunkelrothen, feuchten Masse verdichten, wurden von mir näher untersucht, wobei sich ergab, dass diese rothe Masse neben wechselnden Mengen von Mangandioxyd aus einem höheren Oxyde des Mangans, dem

Mangantrioxyd bestand. Diese rothe Masse zeigte ein ganz anderes Verhalten als jene quecksilberartige Flüssigkeit, die sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe löst, während sich das Mangantrioxyd von dem Wasser mit hellrother Farbe aufgenommen wird Diese hellrothe Lösung färbt sich bald unter Abscheidung von O und Mangandioxyd dunkelroth. Die so erhaltene dunkelrothe Lösung zeigt in vieler Beziehung das gleiche Verhalten wie die Uebermangansäure. Das Mangantrioxyd unterscheidet sich ferner von dem Manganheptoxyd dadurch, dass es sich beim vorsichtigen Erhitzen theilweise wieder in violetten Dämpfen verflüchtigen lässt; jedoch zerfällt es unter Anwendung von stärkerer Hitze ohne Verpuffung einfach in krystallinisches Mangandioxyd und Sauerstoff.

Aus dem Angeführten geht klar hervor, dass seine violetten Dämpfe durch das Mangantrioxyd selbst erzeugt werden, welches ein ganz anderer Körper ist, als das Manganheptoxyd.

Man kann sich die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf $KOMnO_3$ wie folgt versinnlichen:

I. $2KOMnO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2OH.MnO_3$,

II. $2OHMnO_3 + H_2SO_4 = (MnO_3)_2SO_4 + H_2O$.

Die resultirende grüne Schwefelsäure enthält also ein Oxysulfat, dem von Aschoff[1]) analysirten Oxychlorid, der Uebermangansäure entsprechend, und dem von Wöhler[2]) dargestellten $(MnO_3)F$ entsprechend zusammengesetzt. Diese drei Körper verhalten sich gegen Wasser vollständig gleich, indem sie in $OHMnO_3$ und freie Säure zerfallen.

Setzt man zu einer abgekühlten Lösung des Oxysulfats nur wenig Wasser, so wird Manganheptoxyd abgeschieden, was sich durch folgende Gleichung versinnlichen lässt:

$$(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = Mn_2O_7 + H_2SO_4.$$

Erwärmt man jedoch die grüne Lösung auf 30° und fügt dann eine geringe Menge Wasser hinzu, so wird Mangantrioxyd nach folgender Gleichung gebildet:

$$(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = 2(MnO_3) + H_2SO_4 + O.$$

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. Phys. 9, 919.

Aus demselben Grunde erklärt sich die Bildung von Mangantrioxyd, wenn man die Oxysulfatlösung mit $KOMnO_3$ auf 50° erwärmt, wobei letzteres unter Wasserabspaltung in Oxysulfat übergeführt wird. Das entstehende Wasser zersetzt jedoch bei der Temperatur von 50° eine äquivalente Menge Oxysulfat in H_2SO_4, Mangantrioxyd und Sauerstoff.

Interessant ist die Zersetzung des Manganheptoxyds an feuchter Luft in MnO_2, MnO_3 und Ozon (?). Dies geschieht besonders lebhaft durch die directen Sonnenstrahlen. Dieses Experiment kann man leicht auf folgende Weise ausführen:

Man breitet die grüne Oxysulfatlösung in dünner Schicht auf einem grossen Uhrglase aus, und setzt dann dasselbe an feuchter Luft den directen Sonnenstrahlen aus, wobei sich zuerst Manganheptoxyd abscheidet, welches dann weiter in MnO_2, MnO_3 und Ozon (?), welches als blaues Gas entweicht, zerlegt wird. Dieses Gas zeigt beinahe alle Ozonreactionen, aber schon Schönbein fand, dass es sich gegen Wärme anders verhält als Ozon, da es schon bei 150° zerfällt. Ich beobachtete noch andere Verschiedenheiten. Ich füllte eine von mir construirte Gasbürette[1]) mit diesem Gase, indem ich einfach über Oxysulfat, welches in dünner Schicht in einem weiten Glasrohre ausgebreitet war, feuchte Luft leitete, wobei ich bemerken konnte, dass die Bürette nach kurzer Zeit mit einem mattblauen Nebel, dem etwas Mangantrioxyd beigemischt war, angefüllt war. Das letztere wurde durch Waschen mit Wasser aus dem Messraume der Bürette entfernt. Das Gas selbst wird von Wasser wie Ozon nicht absorbirt, dagegen verschwindet dasselbe sofort, wenn man es mit Wasser entziehenden Mitteln, wie conc. Schwefelsäure, absoluten Aether, in Berührung bringt. Ozon auf andere Weise dargestellt, verhält sich vollkommen indifferent gegen conc. Schwefelsäure. Ich habe eine bequeme Darstellung des Ozons gefunden, welches ich als ein mattblaues Gas dargestellt habe, welches mit Wasser langsam unter stetiger Nebelbildung zerfällt. Ich hoffe, die nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers bald zu veröffentlichen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 259.

Mangantrioxyd.

Die dunkelrothe feuchte Masse, welche bei der Destillation der grünen Oxysulfatlösung nach Wasserzusatz erhalten werden kann, eignet sich wegen ihres Wasser- und Mangandioxyd-Gehalts nicht gut zur Untersuchung des Mangantrioxyds. Es wurde nun von mir zur Reindarstellung dieses Körpers eine andere bequemere Methode angewendet: die grüne Lösung des Manganoxysulfats wird durch calc. Soda oder Pottasche zersetzt, wobei folgende Zersetzung stattfindet:

$$(MnO_3)_2SO_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + 2MnO_3 + CO_2 + O.$$

Diese Zersetzung wurde in der Weise vorgenommen, dass man die grüne Lösung des Oxysulfats auf die entsprechende Menge Pottasche fliessen liess, wobei in grossen Mengen sich die violetten Dämpfe entwickelten. Weiter wurde nun wie folgt verfahren: 20 Ccm. der grünen Oxysulfatlösung, welche hergestellt war durch Lösen von 5—8 Grm. $KOMnO_3$ in 100 Ccm. conc. Schwefelsäure, lässt man in einen kleinen Kolben, in welchem sich 10 Grm. calc. Soda befinden, tropfenweise durch einen Trichter mit Hahn fliessen. Die dabei entweichenden violetten Dämpfe lässt man durch ein U-Rohr, welches in einem Kältegemisch steht, gehen, in welchem sie sich zu eines dunkelrothen amorphen Masse condensiren. Sobald sich keine violetten Dämpfe mehr entwickeln, schaltet man den Kolben aus und setzt einen neuen mit calc. Soda gefüllten Kolben ein und beginnt die Operation zum zweiten Male. Auf diese Weise ist es möglich, leicht und bequem sich beliebige Mengen des Mangantrioxyds darzustellen. Bezüglich der zur Verwendung kommenden Oxysulfatlösung ist hauptsächlich darauf zu sehen, dass dasselbe kein ausgeschiedenes Manganheptoxyd enthält, welches dann, wenn es mit der Soda in Berührung kommt, in Folge der durch die Zersetzung entstandenen hohen Temperatur einfach unter Verpuffung in Mangandioxyd zerfällt, welches in feinen Flocken abgeschieden wird und das condensirte Mangantrioxyd verunreinigt.

Das auf diese Weise erhaltene Mangantrioxyd besitzt

in dünner Schicht eine rothe, in dicker dagegen eine dunkelrothe, beinahe schwarze Farbe; es riecht eigenthümlich, reizt zum Husten, verdampft bei etwa 50° wieder in violetten Dämpfen unter theilweiser Zersetzung in krystallinisches Mangandioxyd und Sauerstoff. Erhitzt man das Mangantrioxyd, stärker so zerfällt es vollständig in krystallinisches Mangandioxyd und Sauerstoff. Es löst sich in Wasser nur schwer mit hellrother Farbe. Diese Lösung enthält freie Mangansäure, die sich jedoch bald zersetzt. Leitet man diese violetten Dämpfe in Natron- oder Kalilauge, so werden sie unter Bildung der mangansauren Alkalien mit grüner Farbe gelöst. Die mangansauren Alkalien kann man schon durch eine schwache Säure zerlegen in Mangansäure, die sich aber in saurer Lösung bald zersetzt. Die mangansauren Alkalien zersetzen sich ebenfalls bald unter Sauerstoffentwicklung in Mangandioxyhydrat und in freies Alkali. Leitet man die violetten Dämpfe in absoluten Aether, so tritt eine Zersetzung des Mangantrioxyds in Mangandioxyd und Sauerstoff ein. Das Mangantrioxyd ist ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel. Werden die violetten Dämpfe in salzsäurehaltigen absoluten Aether geleitet, so tritt zuerst die Bildung von salzsaurem grünen Mangantetrachlorid (s. w. u.) ein; setzt man das Einleiten des Mangantrioxyds fort, so färbt sich der Aether, nachdem alle Salzsäure verbraucht worden ist, intensiv blau. Diese blaue Farbe kommt, nach Nicklès, einer Verbindung des Mangantetrachlorids mit Aether zu. Leitet man Mangantrioxyd in Salzsäure, so tritt unter Chlorentwicklung Braunfärbung der Salzsäure ein, genau wie dies beim Lösen von MnO_2 in Salzsäure geschieht; leitet man dagegen Mangantrioxyd in conc. Schwefelsäure, so tritt zuerst eine Gelbfärbung der Schwefelsäure ein, dann bildet sich bei fortgesetztem Einleiten unter Abscheidung von Mangandioxyd die grüne Lösung von Manganoxysulfat.

Das Mangantrioxyd besitzt eine ausserordentliche Färbekraft; denn 50 Mgr. desselben genügen schon, um die Innenwand eines Literkolben vollständig mit einer intensiv rothen Farbe zu bedecken. Die von Böttcher gefundene Reaction,

welche beobachtet wird, wenn man äusserst kleine Mengen einer Manganverbindung mit chlorsaurem Kali schmilzt, kommt ohne Zweifel dem Mangantrioxyd zu; denn wie die Bildung von übermangansaurem Kali dabei stattfinden soll, ist nicht recht klar.

Die Analyse des Mangantrioxyds wurde auf die Beobachtung gegründet, dass dasselbe bei stärkerer Erwärmung einfach unter Sauerstoffabgabe in krystallinisches Mangandioxyd zerlegt wird. Ein U-Rohr wurde völlig getrocknet, gewogen, in welches sodann auf die angegebene Weise durch Condensation der violetten Dämpfe Mangantrioxyd gebracht wurde. Dieses so gefüllte Rohr wurde nun abermals gewogen, da jedoch die Substanz stets kleine Mengen von H_2O enthält, so wurde ein genau gewogenes Chlorcalciumrohr vorgelegt, durch welches der durch stärkeres Erwärmen des Mangantrioxyds frei gemachte Sauerstoff passiren musste. Um jede Spur von Feuchtigkeit aus dem U-Rohr in das Chlorcalciumrohr zu treiben, wurde eine kurze Zeit trockene erwärmte Luft durchgeleitet. Man wiegt nun das Chlorcalciumrohr und das das krystallinische Mangandioxyd enthaltende U-Rohr. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres giebt direct den Wassergehalt des angewendeten Mangantrioxyds an, welcher natürlich abzuziehen ist, um das wirkliche Gewicht des angewendeten Mangantrioxyds zu finden. Der Gewichtsverlust des U-Rohres nach dem Erwärmen giebt den entwichenen Sauerstoff an.

Analyse:

1. 0,128 Grm. der Substanz ergaben 0,110 Grm. MnO_2.
2. 0,124 Grm. der Substanz lieferten 0,105 Grm. MnO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$OMnO_2$	I.	II.
$MnO_2 = 84{,}47\,\%$	85,93	85,48
$O = 15{,}53\,\%$	14,07	14,52.

Mangansäure.

Dieselbe wird, wie schon angegeben, durch Einleiten von Mangantrioxyd in Wasser erhalten. Die wässrige Lösung besitzt eine hellrothe Farbe. Sie ist sehr unbeständig,

indem sie unter theilweiser Zersetzung in MnO_2 und Sauerstoff und in eine tief dunkelrothe Lösung von Dimangansäure übergeht. Derselben kommt nach meinen Analysen die Formel $H_2Mn_2O_7 = O\begin{<}MnO_2OH \\ MnO_2OH\end{>}$ zu. Ich werde diese Säure und deren Salze noch näher untersuchen.

Salzsaures Mangantetrachlorid. Manganchlorwasserstoffsäure.

Die von Nicklès gemachte Beobachtung, dass man beim Schütteln von Mangandioxyd mit salzsäurehaltigem Aether eine grüne ätherische Lösung erhalte, die sich mit viel Aether blau färbt, soll nach Nicklès davon herrühren, dass sich zuerst grünes Mangantetrachlorid bildet, welches sich dann beim Zusatz von viel Aether mit demselben zu einer blauen Verbindung vereinigt, welcher nach Nicklès annähernd die Formel: $MnCl_4 + 12(C_2H_5)_2O + 2H_2O$ zukommt.

Neuerdings hat Christensen[1]) diese Körper näher untersucht und gefunden, dass die grüne Verbindung wasserhaltiges und die blaue Verbindung wasserfreies Mangansesquichlorid sein soll. Diese Behauptung sucht er dadurch zu beweisen, dass er eine ätherhaltige Salzsäure mit MnO_2 schüttelt, wobei er eine grüne Lösung erhält, während er mit salzsäurehaltigem Aether eine blaue Lösung erhält. Aus diesem Experiment zieht er oben angeführten Schluss. Dieser Beweis ist nicht stichhaltig; die Farbe der Lösung kann auch durch die Salzsäure bedingt werden; denn es ist selbstverständlich, dass eine ätherhaltige Salzsäure mehr Chlorwasserstoff enthält als ein salzsäurehaltiger Aether. Die Schlussfolgerung, dass nicht das Wasser, sondern der Chlorwasserstoff die Farbe der Lösung bedingte, musste er auch gleichfalls aus einem Versuche ziehen, den er ausgeführt und beschrieben hat. Leitet man, wie er angiebt, in einen, MnO_2-haltigen, stark abgekühlten Aether Salzsäure-

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 57.

gas, so färbt sich zuerst der Aether blau, bei fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff schlägt die Farbe des Aethers in Grün um, woraus in erster Linie zu schliessen war, dass nicht das Wasser, welches allerdings bei der Reaction von MnO_2 und Chlorwasserstoff entsteht, sondern die Salzsäure auf die Farbe der Aetherlösung von Einfluss ist. Um sich nun davon durch den Versuch direct zu überzeugen, brauchte er bloss den blau gefärbten Aether von dem MnO_2 zu trennen und in die MnO_2-freie Lösung HCl einzuleiten, wobei er bemerken konnte, dass sich der Aether in kurzer Zeit grün färbt.

Schüttelt man MnO_2 mit salzsäurehaltigem Aether, so erhält man eine grüne Lösung. Diese Lösung habe ich genau wie Christensen analysirt und gefunden, dass das Verhältniss in diesen Lösungen zwischen Manganatomen und wirksamen Chloratomen annähernd gleich 1:1 ist. Dass diese grünen Lösungen aber ein Sesquichlorid enthalten, folgt jedoch hieraus noch nicht; denn wie sich HCl mit Mangantetrachlorid vereinigen kann, was später noch ausführlicher begründet wird, so kann sich auch ein Theil des Mangantetrachlorids unter Bildung von Monochloräther zu Manganchlorür reduciren, welches sich sodann mit salzsaurem Mangantetrachlorid, wie folgende Gleichung versinnlicht, umsetzt:

$$\overset{VI}{H_2Mn}Cl_6 + MnCl_2 = \overset{II}{Mn} . \overset{VI}{Mn}Cl_6 + 2HCl.$$

Solche grüne Lösungen werden durch viel Aether unter Blaufärbung zersetzt, wobei Mangantetrachlorid sich mit dem Aether zu vereinigen scheint, während Manganchlorür zurückbleibt. Dass diese blauen Aetherlösungen in der That Mangantetrachlorid enthalten, wird durch die unten angeführten Analysen bewiesen. Leitet man in diesen blauen Aether trocknen Chlorwasserstoff, so entsteht salzsaures Mangantetrachlorid, welches sich in ölartigen Tropfen auf dem Boden des Gefässes absetzt. In dieser Verbindung ist allerdings das Verhältniss der Manganatome zu den wirksamen Chloratomen gleich 1:2. Es wurde nun versucht, eine Salz-

säurebestimmung in dem Mangantetrachlorid vorzunehmen, allein dieselbe ergab keine übereinstimmenden Resultate.

Die Herstellung geschieht am einfachsten wie folgt:

In abgekühlte ätherhaltige Salzsäure wurde $KMnO_4$ eingetragen, wobei eine dunkelgrüne Flüssigkeit erhalten wird, aus der sich viel Mangandioxydhydrat abscheidet. Die dunkelgrüne Flüssigkeit enthält $\overset{II}{Mn}\overset{VI}{Mn}Cl_6$, wie schon angegeben, welches zum Theil durch das H_2O in Mangandioxyhydrat und in eine braune Lösung verwandelt wird. Diese Zersetzung kann man vermeiden, indem man in salzsäurehaltigem Aether mit $KMnO_4$ schüttelt, wobei ohne die geringste Abscheidung von Mangandioxydhydrat nur grünes $\overset{II}{Mn}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \cdot \overset{VI}{Mn}Cl_4$ gebildet wird. Da jedoch der Aether nur wenig HCl löst, so ist diese Darstellung der grünen Lösung nicht zu gebrauchen. Aus dem dargestellten Gemisch von $M\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \cdot \overset{VI}{Mn}Cl_4$ und dessen Zersetzungsprodukten kann man durch Schütteln mit absolutem Aether alles $MnCl_4$ bequem extrahiren. Der so erhaltene tiefblaue Aether wird in ein Kältegemisch gebracht und sodann mit trocknem HCl übersättigt, wobei sich auf dem Boden des Gefässes eine grüne, ölartige Flüssigkeit abscheidet, welche $H_2\overset{VI}{Mn}Cl_8$ ist, was durch die Analyse bewiesen wird.

I. Versuch:

Bei diesem Versuche wurde eine ätherhaltige Salzsäure mit MnO_2 längere Zeit geschüttelt. Die grüne Lösung wurde in eine Jodkaliumlösung eingetragen, in welcher die Menge des ausgeschiedenen Jods durch eine Natriumhyposulfitlösung, die im Liter 20,17 Grm. $Na_2S_2O_3$ gelöst enthielt, bestimmt. Das Mangan wurde in der titrirten Lösung, genau wie Christensen es ausgeführt hat, bestimmt.

Zum Titriren der Lösung wurden verbraucht 21,8 Ccm. Natriumhyposulfitlösung, entsprechend 0,0985 Grm. wirksamen Chlors. Dieselbe Lösung lieferte 0,293 Grm. Mn_3O_4 oder 0,211 Grm. Mn; daraus berechnet sich das Verhältniss zwischen Manganatomen und wirksamen Chlor-

atomen zu 1 : 0,75. Also enthält die Lösung schon $MnCl_2$ neben $Mn\overset{Cl}{\underset{Cl}{<}} \cdot MnCl_4$.

II. Versuch:

Es wurde mit Salzsäure übersättigter Aether mit MnO_2 geschüttelt. Zur Titrirung der grünen Lösung wurden verbraucht 15,2 Ccm. Natriumhyposulfitlösung, entsprechend 0,0686 Grm. wirksamen Chlors. Dieselbe Lösung lieferte 0,147 Grm. Mn_3O_4 oder 0,106 Grm. Mn. Das gesuchte Verhältniss ist hier 1 : 1,42. Diese grüne Lösung enthielt also nur $Mn\overset{Cl}{\underset{Cl}{<}} \cdot MnCl_4$.

III. Versuch:

Eine grosse Menge des blauen Aethers wurde in eine Jodkaliumlösung eingetragen. Zur Titrirung wurden verbraucht 14,6 Ccm. Natriumhyposulfitlösung, entsprechend 0,1012 Grm. wirksamem Chlor. Dieselbe Lösung lieferte 0,060 Grm. Mn_3O_4 oder 0,0432 Grm. Mn. Das gesuchte Verhältniss ist hier 1 : 2,35.

Diese blaue Lösung scheint neben $MnCl_4$ noch etwas freies Chlor enthalten zu haben.

IV. Versuch:

Dieser Versuch wurde wie Versuch III ausgeführt, wobei zur Titrirung 22,4 Ccm. Natriumhyposulfitlösung verbraucht wurden, entsprechend 0,1012 Grm. wirksamem Chlor. Dieselbe Lösung lieferte 0,096 Grm. Mn_3O_4 oder 0,0691 Grm. Mn. Das gesuchte Verhältniss wird hier 1 : 2,26.

Diese blaue Lösung enthielt also wahrscheinlich ebenfalls eine kleine Menge freies Chlor neben $MnCl_4$.

V. Versuch:

Eine grosse Menge des blauen Aethers wurde mit HCl übersättigt. Die so erhaltene grüne Lösung wurde in eine Jodkaliumlösung eingetragen.

Es wurden zum Titriren 15,7 Ccm. Natriumhyposulfitlösung verbraucht, entsprechend 0,0681 Grm. wirksamem Chlor. Die Lösung lieferte 0,087 Grm. Mn_3O_4 oder 0,6027 Grm. Mangan. Das gesuchte Verhältniss ist hier 1 : 1,68.

Die Lösung enthielt also hauptsächlich $H_2\overset{VI}{Mn}Cl_6$, doch schien sich bereits schon etwas $Mn\overset{Cl}{\underset{Cl}{<}} \cdot MnCl_4$ gebildet zu haben.

In diesen H_2MnCl_6 und $Mn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\cdot MnCl_4$ ist das eine Atom Mangan als 6 werthig fungirend anzunehmen.

Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser Körper beim Zusatze von wenig Wasser. Fügt man zur blauen Aetherverbindung eine geringe Menge Wasser, so wird beinahe alles Mangan als Mangandioxyhydrat abgeschieden, während dabei eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit entsteht, die das Mangan als Manganoxydulsalz gebunden enthält. Setzt man dagegen zum $Mn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\cdot MnCl_4$ oder zur H_2MnCl_6 eine geringe Menge Wasser, so wird die Lösung unter Salzsäureentwicklung schwach roth gefärbt, welche Farbe jedoch bald vergeht, wonach dann sich aus der Lösung etwas Mangandioxydhydrat abscheidet, während der grösste Theil des Mangans als Manganoxydulsalz in der gelblichen Flüssigkeit enthalten ist. Diese rothe Farbe der Lösung, die, wie oben erwähnt, entsteht, kann man beständiger machen, indem man anstatt Wasser, geringgrädigen Weingeist zur grünen Lösung des H_2MnCl_6 oder $Mn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\cdot MnCl_4$ zusetzt, wobei durch das Wasser, welches der Alkohol enthält, die grüne Farbe der Lösung in eine rothe übergeführt wird, die weit beständiger ist, da kein überschüssiges Wasser die Zersetzung des entstandenen Körpers herbeiführt.

Die rothe Farbe der so erhaltenen Lösung rührt wahrscheinlich von einem Oxychlorid her, welches aus dem H_2MnCl_6 oder $Mn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\cdot MnCl_4$ durch Aufnahme von Wasser, wie die nachstehende Gleichung ausdrückt, entstanden sein kann:

$$\overset{II}{Mn}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\overset{VI}{>}MnCl_4 + H_2O = \overset{II}{Mn}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\overset{VI}{>}MnOCl_2 + 2\,HCl$$

oder:

$$\begin{matrix}H-Cl\\H-Cl\end{matrix}\overset{VI}{>}MnCl_4 + H_2O = \begin{matrix}H-Cl\\H-Cl\end{matrix}\overset{VI}{>}MnOCl_2 + 2\,HCl.$$

Dieses Oxychlorid zersetzt sich wahrscheinlich, wie die folgenden beiden Gleichungen ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}H—Cl\\H—Cl\end{matrix}\right\rangle MnOCl_2 + H_2O = 4HCl + MnO_2 \text{ (Hydrat)}$$

oder:

$$2\left(Mn\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\rangle MnOCl_2\right) + H_2O = (MnCl_2 . MnO_2Cl_2) + 2MnCl_2.$$

Die gelblichen Lösungen würden demnach unterchlorigsaures Manganoxydul enthalten. Von diesem wird jedoch mehr entstehen bei der Zersetzung der Verbindung: $Mn\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. \cdot MnCl_4$ durch H_2O, während bei der Zersetzung des H_2MnCl_6 sich mehr Mangandioxydhydrat bildet. Da dieselben Zersetzungen bei der Darstellung von Chlor aus MnO_2 und HCl stattfinden, so werde ich diese gelblichbraunen Lösungen, welche auf die obenerwähnte Weise entstehen, zum Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung machen.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Versuchen muss man den Schluss ziehen, dass die grünen Lösungen, welche beim Schütteln von viel HCl-haltigem Aether mit MnO_2 und $KMnO_4$ erhalten werden, manganchlorwasserstoffsaures Manganoxydul $\left(Mn\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\rangle MnCl_4\right)$ enthalten, während der blaue Aether, der auf die angeführte Weise erhalten werden kann, Mangantetrachlorid gelöst oder gebunden enthält. Die aus dieser blauen Aetherlösung durch Sättigen derselben mit HCl ausgeschiedene ölartige, grüne Flüssigkeit enthält salzsaures Mangantetrachlorid (Manganchlorwasserstoffsäure $= \left.\begin{matrix}H—Cl\\H—Cl\end{matrix}\right\rangle \cdot MnCl_4$).

Leipzig, im Mai 1887.

Zur Kenntniss der Parawolframate;

von

C. Gonzalez.

Die Wolframate lassen sich je nach dem Verhältnisse zwischen Base und Säure in folgende drei Hauptgruppen eintheilen:

I. R^I_2O, $WO_3 + x$ aq. (normale Wolframate),

II. $3R^I_2O$, $7WO_3 + x$ aq oder $5R^I_2O$, $12WO_3 + x$ aq (Laurent's soganannte Parawolframate)

und

III. $3R^I_2O$, $4WO_3 + x$ aq. (Metawolframate).

Das einfachste Verhältniss von Base zu Säure (1:1) zeigt die Gruppe I; die hierher gehörigen Salze betrachtet man allgemein als normale Wolframate; dem entsprechend wird die Zusammetzung der normalen Säure durch die Formel H_2WO_4 ausgedrückt.

Zur Gruppe I gehören eine grosse Anzahl wohl definirter Verbindungen, z. B. der natürlich vorkommende Wolframit ($R\,WO_4$; R = Fe, Mn), Scheelit ($Ca\,WO_4$) und ausserdem viele künstlich hergestellte Salze, unter anderem das als Ausgangsprodukt zur Herstellung der übrigen Wolframpräparate benutzte Natriumwolframat ($Na_2\,WO_4 + 20H_2O$) sowie die auf trocknem Wege von Geuther und Forsberg[1]), Debray[2]), Sultze[3]) hergestellten normalen Wolframate.

Ausser den normalen Salzen der Gruppe I sind noch solche bekannt mit dem Verhältniss von Base zu Säure wie 3:7, resp. 5:12 (Gruppe II), die weiter unten ausführlicher besprochen werden sollen.

Die Salze der Gruppe I und II verhalten sich durch-

[1]) Ann. Chem. 120, 270.
[2]) Compt. rend. 55, 287.
[3]) Ann. Chem. 126, 56.

aus verschieden von denjenigen der Gruppe III, welche das Verhältniss von Base zu Säure wie 3:4 zeigen und Metawolframate genannt werden.

Diese Mannigfaltigkeit führte zur Annahme verschiedener Modificationen der Wolframsäure; Laurent nahm sechs verschiedene Wolframsäuren an, doch werden zur Zeit nur noch zwei Klassen unterschieden: die Wolframate und die Metawolframate, deren Eigenschaften wesentlich von einander abweichen. Setzt man z. B. zu der Auflösung eines gewöhnlichen Wolframats eine Säure, so entsteht ein Niederschlag, während die Salze der Metawolframsäure durch Säuren nicht gefällt werden; ferner sind die letzten alle leicht löslich, während die Parawolframate zum grössten Theil schwer- oder unlöslich sind.

Bei den Salzen aus den Gruppen I und III ist die Zusammensetzung sicher festgestellt, wogegen dies bei denjenigen der Gruppe II[1]) noch nicht der Fall ist.

Lotz und Scheibler nehmen das Verhältniss von Base zu Säure wie 3:7 ($3R_2O\ 7WO_3$), dagegen Laurent und Marignac wie 5:12 ($5R_2O\ 12WO_3$) an.

Durch die Analysenresultate lässt sich nicht leicht entscheiden, ob die eine oder die andere Annahme die richtigere ist, z. B. berechnet sich für das Ammonium-Parawolframat bei Annahme der Formel:

$5(NH_4)_2O\,WO_3 + 11\,H_2O$		$3(NH_4)_2O\ 7WO_3 + 6H_2O$
$(NH_4)_2O$	8,02	8,26
WO_3	85,87	86,02
H_2O	6,11	5,72
	100,00	100,00

Bei der Zusammenstellung aller vorhandenen Analysen von Alkalisalzen fand Marignac[2]) das Verhältniss von Base zu Säure im Mittel wie 1:2,403 (5:12,015) und scheint ihm daher die Annahme der Zusammensetzung $5R_2O\ 12WO_3$

[1]) Laurent nannte dieselben Parawolframate; wenn auch zur Zeit keine eigene Modification der Wolframsäure in diesen Salzen angenommen wird, so habe ich in meiner Arbeit diese Bezeichnung aus Bequemlichkeitsrücksichten beibehalten.

[2]) Ann. chim. [3] 69, 41.

als gerechtfertigter. Immerhin wäre es noch wünschenswerth, durch weitere Forschungen zu entscheiden, welches Verhältniss das richtigere ist, zumal auch bei dem Molybdän analoge Salze existiren.

In neuerer Zeit hat von Knorre[1]) über diesen Gegenstand gearbeitet. Derselbe suchte unter Anderem auch durch ein eingehendes Studium der Doppelsalze der Wolframsäure definitiv darüber zu entscheiden, ob das Verhältniss von Base zu Säure 3:7 oder 5:12 das richtigste ist.

Wäre die Zusammensetzung der Parawolframate:

I. II.

$3R_2O, 7WO_3$ $5R_2O, 12WO_3$,

so könnte man folgende Doppelsalze erwarten:

I. II.

$1R_2O\ 2R_2O\ 7WO_3$ $\left\{\begin{array}{l} 1R_2O\ 4R_2O\ 12WO_3 \\ 2R_2O\ 3R_2O\ 12WO_3 \end{array}\right.$

(R und R′ seien zwei einwerthige Metalle). Man hätte mithin sub I nur einen Typus, sub II dagegen zwei Typen von Doppelsalzen zu erwarten.

Es gelang von Knorre nicht, durch das Studium der Doppelsalze darüber definitiv zu entscheiden, welches Verhältniss von Base zu Säure das richtigste sei, da sowohl Doppelsalze mit dem Verhältniss der Basen von 1:2 als auch solche mit dem Verhältniss von 1:4 existiren.

Zum Schluss seiner Arbeit spricht von Knorre die Vermuthung aus, dass vielleicht in der That zwei Modificationen der Parawolframate existiren, welchen die Formeln

$3R_2O, 7WO_3$

und $5R_2O, 12WO_3$ zukommen.

Dem entsprechend beschreibt auch bereits Marignac ausser dem gewöhnlichen Natriumparawolframat ($5Na_2O\ 12WO_3 + 28H_2O$) ein anderes Natriumsalz von der Zusammensetzung ($3Na_2O\ 7WO_3 + 21H_2O$).

Wegen der complicirten und noch nicht mit voller Sicherheit festgestellten Zusammensetzung dieser Verbindung

[1]) Ber. 19, 819.

veranlasste mich Hr. Dr. von Knorre, mich mit dem Studium der Parawolframate zu beschäftigen.

Ein erneutes Studium dieser Verbindungen erschien auch schon aus dem Grunde wünschenswerth, da in neuerer Zeit Lefort[1]) sehr ausführliche Arbeiten über Wolframate veröffentlicht hat, in welchen er den Parawolframaten die Formel $2R_2O\ 5WO_3 + x$ aq. beilegt; es sei von vornherein bemerkt, dass ich von keinem Salze diese Formel bestätigen konnte.[2])

Die Analyse der im Folgenden beschriebenen Salze wurde in der Weise ausgeführt, dass die Wolframsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) abgeschieden, darauf mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure zu 1 Vol. Wasser) ausgewaschen und nach dem Glühen im Porzellantiegel als Wolframtrioxyd gewogen wurde. Im Filtrat wurden die übrigen Körper nach den üblichen Methoden der quantitativen Analyse bestimmt.

Ich habe zunächst diejenigen Salze untersucht, welche bis jetzt noch nicht bekannt oder deren Kenntniss mir mangelhaft erschien.

A. Einfache Parawolframate.

Um die Bildung von Doppelsalzen zu vermeiden, wurde stets so verfahren, dass zur Lösung des Metallsalzes eine Natriumparawolframatlösung gesetzt wurde und dabei ein Ueberschuss des Metallsalzes vorhanden war.

Als Ausgangsprodukt diente stets Natriumparawolframat. Es wurde dargestellt, indem man zur concentrirten siedenden Lösung des käuflichen Natriumwolframats ($Na_2WO_4 + 2H_2O$) allmählich unter Umrühren Salzsäure fügt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch auf Lackmuspapier reagirt. Das nach

---

[1]) Ann. Chim. [5] **9**, 93; **15**, 321; **17**, 470; **25**, 200.

[2]) Ausserdem beschreibt Lefort Salze von den Formeln $R_2W_2O_7 + x$ aq. (Biwolframate) und $R_2W_3O_{10} + x$ aq. (Triwolframate); von Knorre war es nicht gelungen, diese Salze herzustellen und auch im Verlaufe dieser Arbeit habe ich nie ein Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung mit dieser Formel übereinstimmt.

einigen Tagen ausgeschiedene Salz wurde noch einmal umkrystallisirt.

Alle untersuchten Salze waren schwer-, resp. unlöslich. In Wasser, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert ist, lösen sich die Verbindungen klar auf; nach einiger Zeit gelatinirt die Flüssigkeit in Folge der Abscheidung von Wolframsäure.

Kupferparawolframat[1]),

$5CuO\ 12WO_3 + 33H_2O$, $(3CuO\ 7WO_3 + 19H_2O)$,

ist bläulichgrün, mikrokrystallinisch, bei Rothgluth nicht schmelzbar und nach dem Glühen citrongelb gefärbt.

Analysen.

I. 1,2150 Grm. lieferten 0,9003 Grm. oder 74,09% WO_3 und 0,1214 Grm., entsprechend 9,99% CuO. Ferner lieferten 1,0100 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1594 Grm. oder 15,78% H_2O.

II. 2,823 Grm. lieferten 1,6900 Grm., entsprechend 74,04% WO_3 und 0,2357 Grm., entsprechend 10,32% CuO. Ferner lieferten 1,0133 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1598 Grm. oder 15,77% H_2O.

	$5CuO, 12WO_3+33H_2O$		$3CuO, 7WO_3+19H_2O$			
	Mol.-Gew.:	Berechn.:	Mol.-Gew.:	Berechn.:	Gefund.: I.	II.
WO_3	2784	73,78	1624	73,72	74,05	74,04
CuO	392	10,47	237	10,76	9,99	10,32
H_2O	594	15,75	342	15,52	15,78	15,77
	3773	100,00	2203	100,00		

Manganparawolframat,

$3MnO.7WO_3 + 20H_2O \mid 5MnO.12WO_3 + 34H_2O$.

Das Mangansalz ist ein amorphes, weisses, unschmelzbares Pulver. Nach dem Glühen ist das Salz gelbgrün gefärbt.

Analysen.

I. 1,0561 Grm. lieferten 0,7818 Grm. oder 74,02% WO_3 und 0,1147 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,106679 oder 10,10% MnO. Ferner lieferten 1,0077 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1652 Grm. oder 16,39% H_2O.

II. 1,0499 Grm. lieferten 0,7780 Grm. oder 74,10% WO_3 und 0,1061 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,0986804 Grm. oder 9,39% MnO.

[1]) Vergl. von Knorre, Ber. 19, 826.

Ferner lieferten 1,0199 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1656 Grm. oder 16,36% H_2O.

III. 1,0620 Grm. lieferten 0,7872 Grm. oder 74,12% WO_3 und 0,1142 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1062139 Grm. oder 10,00% MnO.

$3MnO\,7WO_3+20H_2O$		$5MnO12WO_3+34H_2O$.		Gefunden:		
Mol.-Gew.:	Berechn.:	Mol.-Gew.	Berechn.:	I.	II.	III.
WO_3 1624	73,92	2784	74,22	74,02	74,10	74,12%
MnO 213	9,69	355	8,47	10,10	9,39	10,00 „
H_2O 360	16,39	612	16,31	16,39	16,36	16,39 „
2197	100,00	3751	100,00			

Kobaltparawolframat, $3CoO, 7WO_3 + 25H_2O$.

Dieses Salz ist hellrosa, mikrokrystallinisch, unschmelzbar in der Rothgluth und nimmt beim Erkalten eine bläuliche Farbe an.

Bei Hinzufügen von kochender Natriumparawolframatlösung zu einer Kobaltsulfatlösung entsteht ausser einem feinkörnigen Niederschlag eine ölartige, zähflüssige, knetbare, rosa gefärbte Masse, die beim Auseinanderziehen einen seideartigen Glanz zeigt, nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, die sich gut zerreiben lässt, und dieselbe Zusammensetzung wie das feinkörnige Produkt besitzt.

Analysen.

a) Feinkörniges Salz.

I. 1,4185 Grm. lieferten 1,0052 Grm. oder 70,86% WO_3 und 0,1060 Grm. Co, entsprechend 0,13474 Grm. oder 9,49% CoO. Ferner lieferten 0,8414 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1649 Grm. oder 19,59% H_2O.

II. 1,4646 Grm. lieferten 1,0341 Grm. oder 70,60% WO_3 und 0,1170 Grm. Co, entsprechend 0,1487 Grm. oder 10,15% CoO. Ferner lieferten 1,1406 Grm. des Salzes beim Glühen 0,2234 Grm. oder 19,59% H_2O.

b) Produkt aus der ölartigen Masse.

III. 1,5023 Grm. lieferten 1,0660 Grm. oder 70,96% WO_3 und 0,1143 Grm. Co, entsprechend 0,1453 Grm. oder 9,66% CoO. Ferner lieferten 1,1865 Grm. des Salzes beim Glühen 0,2312 Grm. oder 19,48% H_2O.

$3CoO\ 7WO_3 + 25H_2O$.			Gefunden:		
Mol.-Gew.:		Berechnet:	I.	II.	III.
WO_3	1624	70,64	70,86	70,60	70,96%
CoO	225	9,78	9,49	10,15	9,66 „
H_2O	450	19,58	19,59	19,59	19,48 „
	2299	100,00			

Cadmiumparawolframat, $3CdO, 7WO_3 + 16H_2O$.

Scheidet sich als ein weisser, krystallinischer, unschmelzbarer Niederschlag aus, der nach dem Glühen orangegelb wird.

Analysen.

I. 1,3969 Grm. lieferten 0,9784 Grm. oder 70,76% WO_3 und 0,2365 Grm., entsprechend 16,93% CdO.

II. 1,2711 Grm. eines zweiten Präparats lieferten 0,8977 Grm. oder 70,2% WO_3 und 0,2162 Grm. entsprechend 17,00% CdO. Ferner lieferten 1,1600 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1432 Grm. oder 12,34% M_2O.

$3CdO, 7WO_3 + 16H_2O$.			Gefunden:	
Mol.-Gew.:		Berechnet:	I.	II.
WO_3	1624	70,73	70,76	70,62%
CdO	384	16,73	16,93	17,00 „
H_2O	288	12,54	—	12,34 „
	2296	100,00		

Silberparawolframat, $5Ag_2O, 12WO_3 + 8H_2O$,

ist ein weiss gelbliches, krystallinisches, lichtbeständiges Salz, welches bei Rothgluth vollständig schmilzt und beim Erkalten eine weisse, in Blättern krystallisirende, metallglänzende Masse bildet. Nach dem Trocknen bei 60° ist es grau gefärbt.

Analysen der bei 60° getrockneten Substanz.

I. 1,5469 Grm. lieferten 1,0540 Grm. oder 68,13% WO_3 und 0,5378 AgCl, entsprechend 0,4346 Grm. oder 28,09% Ag_2O. Ferner lieferten 1,0030 Grm. des Salzes beim Glühen 0,0354 Grm. eder 3,52% H_2O.

II. 1,2802 Grm. lieferten 0,8737 Grm. oder 68,25% WO_3.

$5Ag_2O, 12WO_3+8H_2O$.			Gefunden:	
Mol.-Gew.:		Berechnet:	I.	II.
WO_3	2784	68,11	68,13	68,25 %
Ag_2O	1160	28,37	28,09	—
H_2O	144	3,52	3,52	—
	4088	100,00		

Analysen der an der Luft getrockneten Substanz.

I. 1,4694 Grm. lieferten 0,9130 Grm. oder 62,13 % WO_3. Ferner lieferten 1,0440 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1204 Grm. oder 11,53 % H_2O.

II. 2,0618 Grm. lieferten 0,6590 Grm. AgCl, entsprechend 0,53280809 Grm. oder 25,84 % Ag_2O.

Ferner lieferten 1,0599 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1221 Grm. oder 11,51 % H_2O.

$5Ag_2O, 12WO_3+28H_2O$.			Gefunden:	
Mol.-Gew.:		Berechnet:	I.	II.
WO_3	2784	62,59	62,13	—
Ag_2O	1160	26,08	—	25,84 %
H_2O	504	11,33	11,52	11,51 „
	4448	100,00		

Zinkparawolframat,
$5ZnO, 12WO_3 + 37H_2O$,

ist ein weisses, in Nadeln krystallisirendes Salz. In der Glühhitze wird es gelb und schmilzt nicht.

Analysen.

I. 1,1781 Grm. lieferten 0,8511 Grm. oder 72,24 % WO_3 und 0,1264 Grm. oder 10,73 % ZnO. Ferner lieferten 1,0100 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1740 Grm. oder 17,22 % H_2O.

II. 1,7411 Grm. lieferten 1,2543 oder 72,04 % WO_3. Ferner lieferten 1,0484 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1801 Grm. oder 17,18 % H_2O.

III. 1,0925 Grm. lieferten 0,7922 Grm. oder 72,51 % WO_3 und 0,1044 Grm., entsprechend 9,57 % ZnO; ferner lieferten 1,0588 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1820 Grm. oder 17,18 % H_2O.

IV. 1,3500 Grm. lieferten 0,9715 Grm. oder 71,96 % WO_3. Ferner lieferten 1,0315 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1760 Grm. oder 17,06 % H_2O.

$5ZnO, 12WO_3+37H_2O$.

Mol.-Gew.:		Berechn.:	Gefunden:			
			1. Präparat.	2. Präparat.		
			I.	I.	II.	III.
WO_3	2784	72,22	72,24	72,04	72,51	71,96 %
ZnO	243	10,51	10,73	—	9,56	— „
H_2O	666	17,21	17,22	17,18	17,18	17,06 „
	3693	100,00				

B. Doppelsalze der Parawolframsäure.

Bei der Darstellung dieser Doppelsalze wurde so verfahren, dass zur siedenden Lösung des Natriumparawolframats so viel von der Metallsalzlösung zugegeben wurde, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöste, und eine schwache Trübung entstand; darauf wurde möglichst schnell filtrirt, und das aus dem Filtrat nach 2 bis 3 Stunden ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Es wurden Salze erhalten mit dem Verhältnisse der Base wie 1:4 (nur beim Calcium- und Kobaltsalz wie 2:3). Es würde dafür die Formel $5R_2O\ 12WO_3$ entsprechen. Indessen wurden die Doppelsalze stets nur in ein und derselben Weise dargestellt und da es auf andere Weise leicht gelingt, Salze mit den Verhältnissen der Base wie 1:2 herzustellen[1]), so lässt sich nicht von vorn herein die Formel $3R_2O.7WO_3$ zurückweisen.

Kupfer-Natriumparawolframat,
$1CuO,\ 4Na_2O.12WO_3 + 32H_2O$,

krystallisirt in schönen, feinen, hellblauen Nadeln, schmilzt schon bei Rothgluth, und bildet nach dem Erkalten eine schwarze, glänzende Masse.

Analysen.

I. 1,1594 Grm. lieferten 0,8763 Grm. oder 75,58% WO_3, ferner 0,0249 Grm. Cu_2S, entsprechend 0,02489053 Grm. oder 2,14% CuO und 0,17799 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,0777089 Grm. oder 6,70% Na_2O. Ferner lieferten 0,8414 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1311 Grm. oder 15,58% H_2O.

II. 1,1819 Grm. lieferten 0,8940 Grm. oder 75,64% WO_3, ferner 0,0269 Grm. Cu_2S, entsprechend 0,026889778 Grm. oder 2,27% CuO und 0,1975 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,08629975 Grm. oder 7,29% Na_2O. Ferner lieferten 0,7121 Grm. des Salzes beim Glühen 0,11019 Grm. oder 15,46% H_2O.

III. 1,2859 Grm. lieferten 0,1967 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,08592052 Grm. oder 6,69% Na_2O.

---

[1]) Vergl. von Knorre, Ber. **19**, S. 819—827.

$1CuO, 4Na_2O, 12WO_3 + 32H_2O.$

Mol.-Gew.:		Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
WO_3	2784	75,51	75,58	75,64	—
CuO	79	2,14	2,14	2,27	—
Na_2O	248	6,73	6,70	7,29	6,69%
H_2O	576	15,62	15,58	15,46	—
	3687	100,00			

Blei-Natriumparawolframat, $1PbO\ 4Na_2O\ 12WO_3 + 28H_2O$,

ist ein weisses, in feinen Nadeln krystallisirendes Salz, welches in der Glühhitze schmilzt und beim Erkalten eine weisse, metallglänzende Masse bildet.

Analysen.

I. 1,0353 Grm. lieferten 0,7636 Grm. oder 73,75% WO_3, ferner 0,0866 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 0,06371681 Grm. oder 6,15% PbO und 0,1532 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,0669192 Grm. oder 6,46% Na_2O. Ferner lieferten 0,5075 Grm. des Salzes beim Glühen 0,0712 Grm. oder 14,02% H_2O.

II. 1,0381 Grm. lieferten 0,7656 Grm. oder 73,75% WO_3, ferner 0,0870 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 0,06401 Grm. oder 6,16% PbO und 0,1543 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,66730983 Grm. oder 6,49% Na_2O. Ferner lieferten 0,5074 Grm. des Salzes beim Glühen 0,0695 Grm. oder 13,69% H_2O.

III. 1,0355 Grm. lieferten 0,7655 Grm. oder 73,92% WO_3, ferner 0,0880 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 0,06474688 Grm. oder 6,25% PbO und 0,1554 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,0678802 Grm. oder 6,55% Na_2O.

IV. 1,0358 Grm. lieferten 0,0713 Grm. oder 73,55% WO_3 und 0,1449 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,06329376 Grm. oder 6,11% Na_2O.

$1PbO\ 4Na_2O\ 12WO_3 + 29HO.$

Mol.-Gew.		Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
WO_3	2784	73,71	73,75	73,75	73,92	73,55%
PbO	223	5,91	6,15	6,16	6,25	—
Na_2O	248	6,56	6,46	6,49	6,55	6,11 „
H_2O	522	13,82	14,02	13,69	—	—
	3777	100,00				

Kobalt-Natriumparawolframat, $2CoO\ 3Na_2O\ 12WO_3 + 30H_2O$,

ist rosa gefärbt, krystallinisch, wird beim Glühen bläulichgrün, schmilzt bei Rothgluth und erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen Masse mit metallischem Glanz.

Analysen.

I. 1,0393 Grm. lieferten 0,7940 Grm. oder 76,39% WO_3, ferner 0,0343 Grm. Co, entsprechend 0,043641605 Grm. oder 4,19% CoO und 0,1207 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,052722967 Grm. oder 5,07% Na_2O. Ferner lieferten 1,0014 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1479 Grm. oder 14,77% H_2O.

II. 1,0390 Grm. lieferten 0,7918 Grm. oder 76,20% WO_3, ferner 0,1186 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,0518066 Grm. oder 5,00% Na_2O.

III. 1,0400 Grm. lieferten 0,7934 Grm. oder 76,28% WO_3, ferner 0,0361 Grm. Co, entsprechend 0,0459318 Grm. oder 4,41% CoO und 0,1236 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,053989716 Grm. oder 5,19% Na_2O. Ferner lieferten 0,9045 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1359 Grm. oder 15,02% H_2O.

$2CoO\ 3Na_2O\ 12WO_3 + 30H_2O$.

Mol.-Gew.:		Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
WO_3	2734	76,07	76,39	76,20	76,28%
CoO	150	4,09	4,19	—	4,41 „
Na_2O	186	5,08	5,07	5,00	5,19 „
H_2O	540	14,75	14,77	—	15,02 „
	3660	100,00			

Calcium-Natriumparawolframat, $2CaO\ 3Na_2O\ 12WO_3 + 34H_2O$,

ist weiss, schmilzt und bildet beim Erkalten eine schwarze Masse.

Analysen.

I. 1,0371 Grm. lieferten 0,7828 Grm. oder 75,48% WO_3, ferner 0,0390 Grm. oder 3,76% CaO und 0,1197 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,05228614 Grm. oder 5,04 Na_2O. Ferner lieferten 0,5498 Grm. des Salzes beim Glühen 0,0897 Grm. oder 16,31% H_2O.

II. 1,0213 Grm. lieferten 0,7711 Grm. oder 75,50% WO_3, ferner 0,0365 Grm. oder 3,57% CaO und 0,1382 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,060367 Grm. oder 5,92% Na_2O.

$2CaO\ 3Na_2O\ 12WO_3 + 34H_2O$.

Mol.-Gew.		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
WO_3	2784	75,37	75,48	75,50%
CaO	112	3,04	3,76	3,57 „
Na_2O	186	5,03	3,04	5,92 „
H_2O	612	15,56	16,31	—
	3694	100,00		

Strontium-Natriumparawolframat, $1Na_2O\ 4SrO\ 12WO_3 + 29H_2O$,

ist ein weisses, in kleinen Schuppen krystallisirendes Salz, schmilzt in der Rothgluth nicht und wird durch längeres Glühen gelb.

I. 1,0290 Grm. lieferten 0,7575 Grm. oder 73,61 % WO_3, ferner 0,1967 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,11087192 Grm. oder 10,77 % SrO und 0,0399 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,017428719 Grm. oder 1,69 % Na_2O. Ferner lieferten 0,6456 Grm. des Salzes beim Glühen 0,0928 Grm. oder 14,37 % H_2O.

II. 1,0383 Grm. lieferten 0,7643 Grm. oder 73,61 % WO_3, ferner 0,1967 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,11087 Grm. oder 10,67 % SrO.

III. (Erhalten aus der Mutterlauge durch Zusetzen von Strontiumnitrat) 1,0008 Grm. lieferten 0,7350 Grm. oder 73,44 % WO_3, ferner 0,1811 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,1020788 Grm. oder 10,19 % SrO und 0,0424 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,018116 Grm. oder 1,81 % Na_2O. Ferner lieferten 1,0247 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1443 Grm. oder 14,08 % H_2O.

IV. 1,0365 Grm. lieferten 0,7627 Grm. oder 73,58 % WO_3 und 0,1877 Grm. $SrSO_4$, entspr. 0,1057989 Grm. oder 10,20 % SrO. Ferner lieferten 0,8193 Grm. des Salzes beim Glühen 0,1149 Grm. oder 14,03 % H_2O.

$1Na_2O\ 4SrO\ 12WO_3 + 29H_2O$.

Mol.-Gew.:		Berechnet:	Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
WO_3	2784	73,61	73,61	73,61	73,44	73,58 %
Na_2O	62	1,64	1,69	—	1,81	—
SrO	414	10,94	10,77	10,67	10,19	10,20 „
H_2O	522	13,81	14,37	—	14,08	14,03 „
	3782	100,00				

Auch versuchte ich unter anderem das Nickelparawolframatsalz darzustellen durch Vermischen von Chlornickel oder Nickelsulfat mit einer Lösung von Natriumparawolframat, ich erhielt aber stets, sowohl in der Wärme als auch in der Kälte bei 0° eine schmierige, knetbare Masse von hellgrüner Farbe, die einen seideartigen Glanz besitzt. Ein paar Stunden unter Wasser gelassen bildet sie eine feste amorphe Masse, an der Luft auf einer Glasplatte in dünnen Schichten ausgebreitet bildet sie eine hellgrüne, durchsichtige glasartige Masse.

Für keins von den auf vielen Wegen dargestellten Salzen

liess sich durch die Analyse eine bestimmte Formel aufstellen.

Auch bei den Thallium- und Eisenoxydulsalzen ist es mir nicht gelungen, Präparate darzustellen, für welche sich die den Parawolframaten zukommende Formel aufstellen liess.

Zum Schluss sage ich Hrn. Prof. Dr. Rüdorff, sowie Hrn. Dr. G. v. Knorre, Privat-Docent an der Königl. Technische Hochschule zu Berlin, für die Anregung und freundliche Förderung bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank.

Berlin, Mai 1887.

Bemerkungen zur Krystallisation der Alkalien aus alkoholischer Lösung;

von

Christian Göttig.

Im Verlaufe weiterer Krystallisationsversuche mit verschiedenen alkoholischen Lösungen hat sich gezeigt, dass einige Stoffe bei der krystallinischen Abscheidung aus wasserhaltigem Alkohol ganz oder theilweise anstatt des Krystallwassers Krystallalkohol aufnehmen, ein Verhalten, das ich bisher bei den Alkalien mit Rücksicht auf deren grosse Affinität zum Wasser für ausgeschlossen hielt. — Ich habe jedoch constatiren müssen, dass die durch Erhitzen der aus Alkohol krystallisirenden Aetzkali- und Aetznatronverbindungen isolirbare Flüssigkeit wenigstens theilweise aus Alkohol besteht, welchen ich durch fractionirte Destillation des condensirten Destillats annähernd rein erhielt. — Hiernach war ich noch nicht berechtigt, aus den Resultaten der Kalium- und Natriumbestimmungen die chemischen Formeln zu folgern und muss mir vorbehalten, einzelne der aufgestellten Formeln nach weiterer Untersuchung der erwähnten Verbindungen zu ändern.

Die Bewegungserscheinungen, welche sich bei Berührung der bisher beschriebenen Krystalle mit Wasser auf dessen Oberfläche zeigen, scheinen mit deren Gehalt an Alkohol in nahem Zusammenhang zu stehen, da, wie ich beobachtet habe, sich auch bei Berührung von reinem Alkohol mit Wasser eigenthümliche Bewegungsvorgänge kundgeben, und da ferner die ohne Alkohol, aber mit Krystallwasser aus wasserhaltigen alkoholischen Lösungen sich abscheidenden Verbindungen dieses Verhalten nicht zeigen.

Berlin, den 16. Juni 1887.

Ueber die Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoff;

von

Peter Klason.

Soweit bisher bekannt ist, wird Rhodanwasserstoff in saurer Lösung entweder in Persulfocyansäure und Cyanwasserstoff zersetzt oder er geht durch Aufnahme von Wasser in Kohlenoxysulfid und Ammoniak über. Diese Auffassung ist aber nur theilweise richtig. Säuren verursachen allerdings unter Umständen die Bildung von Kohlenoxysulfid und Ammoniak. Wie aus der nachfolgenden Untersuchung hervorgeht, können sie aber auch die Veranlassung sein zur Bildung von Dithiocarbaminsäure, deren Anhydrid und Bisulfid. Die typische Bildung von Persulfocyansäure erfolgt aber eigentlich erst in einer concentrirten wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoff, welche frei von anderen Säuren ist. Anstatt die Bildung von Persulfocyansäure zu befördern, üben sogar andere Säuren eine hemmende Wirkung auf den Uebergang von Rhodanwasserstoff in Persulfocyansäure aus.

Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf Rhodanwasserstoff.

Wasserfreier Chlorwasserstoff ist beinahe ohne Einwirkung auf ganz trocknes Rhodankalium. Ist aber das Rhodankalium etwas feucht und trägt man Sorge dafür, dass Chlorwasserstoff immer in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so kann eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit Rhodanwasserstoff zu gleichen Molekülen erhalten werden.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Pulverisirtes, etwas feuchtes Rhodankalium wurde in ein Rohr eingelegt. Darauf wurde ein kräftiger Strom von Chlorwasserstoff durch die Röhre geleitet. In dem oberen Theil des Rohres setzte sich ein weisses Sublimat ab. Bei

gelindem Erhitzen im Salzsäurestrom verdunstete diese Substanz theilweise ohne vorhergehende Schmelzung und setzte sich in den kälteren Theilen des Rohres wieder ab. Man erhält immer sehr wenig von der Substanz, bisweilen gar nichts. Das erhaltene Produkt ist eine weisse, schneeähnliche Masse, welche unter rotirenden Bewegungen sich in Wasser leicht auflöst. Die Lösung enthält Chlorwasserstoff und Rhodanwasserstoff zu gleichen Molekülen; die Verbindung scheint eine ähnliche Constitution zu haben, wie die von Wöhler dargestellte, aus Chlorwasserstoff und Cyansäure zusammengesetzte, das Harnstoffchlorid, welches kürzlich in eleganter Weise durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak von Gattermann und Schmidt[1]) dargestellt worden ist. Wie die Untersuchungen der genannten Forscher lehren, ist Harnstoffchlorid auch im Zustande der Reinheit ein fester Körper. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der von mir erhaltene Körper Thioharnstoffchlorid, NH_2CSCl. Die Schwierigkeiten, diesen Körper in genügender Menge zu erhalten, haben mich verhindert, denselben näher zu untersuchen.

Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoff bei Gegenwart von Wasser.

Der Einfluss, welchen Mineralsäuren auf die Zersetzung des Rhodanwasserstoffs ausüben, ist verschieden und hängt ab von dem Gewichtsverhältniss zwischen Rhodanwasserstoff, Säure und Wasser. Die Temperatur scheint nur auf die Geschwindigkeit der Reaction Einfluss zu haben. Unter 10° verläuft diese sehr langsam, über 40° dagegen sehr schnell.

Rhodanwasserstoff ist sehr beständig auch bei Anwesenheit von grossen Mengen Mineralsäuren, wenn die Verdünnung mit Wasser sehr gross ist. Sind keine oder doch nur geringe Mengen von freien Mineralsäuren anwesend, ist aber die Lösung des Rhodanwasserstoffs concentrirt, so unterliegt er beinahe vollständig der bekannten Zersetzung in Persulfocyansäure und Cyanwasserstoff.

[1]) Ber. **20**, 858.

Hier handelt es sich eigentlich um den Fall, dass Rhodanwasserstoff mit einer grossen Menge Mineralsäure in Berührung und dass die anwesende Menge von Wasser eine verhältnissmässig kleine ist. Je nach der Menge des anwesenden Wassers geht die Rhodanwasserstoffsäure über in Kohlenoxysulfid und Ammoniak, oder es wird Dithiocarbaminsäure gebildet und namentlich das Sulfid und Bisulfid dieser Säure. Die für die Gewinnung von Kohlenoxysulfid günstigsten Proportionen zwischen Rhodanwasserstoff, Mineralsäure und Wasser werden in der folgenden Abhandlung besprochen.

Salzsäure und Rhodanwasserstoff.

Zu 300 Ccm. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. wurden 50 Ccm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Rhodankalium unter kräftigem Umrühren und Abkühlen gesetzt. Das Ganze wird dickflüssig von ausgeschiedenem Chlorkalium. Zugleich entwickelt sich ein je nach der Temperatur mehr oder weniger kräftiger Strom von Kohlenoxysulfid, Kohlensäure und sehr wenig Schwefelkohlenstoff. Bei etwa 17° ist aller Rhodanwasserstoff nach 12 Stunden, bei 25°—30° in viel kürzerer Zeit zersetzt.

Die Bildung von Kohlenoxysulfid und Ammoniak ist leicht zu erklären. Unter Einfluss der Säure nimmt Rhodanwasserstoff Wasser auf und geht in Monothiocarbaminsäure, $HSCONH_2$, über. Diese kann aber als solche nicht bestehen, sondern zerfällt in Kohlenoxysulfid und Ammoniak. Das Kohlenoxysulfid ist aber stark mit Kohlensäure vermengt, und es fragt sich, in welcher Weise diese entstanden ist.

Wird das obengenannte Gemisch, nach Verschwinden der Reaction auf Rhodanwasserstoff, mit Wasser verdünnt, so erhält man in bedeutender Menge einen in Wasser unlöslichen Körper von gelblichweisser Farbe, welcher unter dem Mikroskop als eine Anhäufung kleiner, wohlausgebildeter Krystalle erscheint. Ist die Operation richtig ausgeführt, so enthält dieser Körper keine oder wenigstens nur Spuren von Persulfocyansäure. Derselbe wird in der Kälte mit möglichst wenig Wasser gewaschen und im Vacuum

über Schwefelsäure so rasch wie möglich getrocknet. Die procentische Zusammensetzung variirt etwas bei verschiedenen Darstellungen, stimmt aber doch einigermassen auf die Formel CH_2NS_2. Wird diese verdoppelt, so können die Componenten der Verbindung folgende sein:

$$2\,HSCN + H_2S + S = C_2H_4N_2S_4.$$

Um nun zu erfahren, ob Schwefelwasserstoff die Bildung dieses Körpers veranlasst, wurde in ein Gemisch von 50 Ccm. gesättigter Rhodankaliumlösung und 300 Ccm. conc. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff unter tüchtigem Schütteln geleitet; das Gas wurde rasch absorbirt. Nach kurzer Zeit wurde der Versuch abgebrochen; nach Zusatz von Wasser blieb eine bedeutende Menge eines unlöslichen, weissen, krystallinischen Körpers von demselben Aussehen und Verhalten, wie der oben erwähnte, zurück. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung CH_2NS_2. Ein gleichzeitig mit dem Gemisch von Rhodankalium und Salzsäure, aber ohne Einleiten von Schwefelwasserstoff angestellter Versuch gab nach Zusatz von Wasser nur wenig von dem erwähnten Körper.

Daraus folgt deutlich, dass die successive Bildung von Schwefelwasserstoff in einer concentrirten Lösung von Rhodankalium und Salzsäure die Veranlassung zum Auftreten des in Wasser unlöslichen Körpers von der Zusammensetzung $C_2H_4N_2S_4$ ist. Da nun weiter das entwickelte Kohlenoxysulfid bedeutende Mengen von Kohlensäure mit sich führt, so muss man die Ursache der Bildung von Schwefelwasserstoff ebenfalls in einer Hydration suchen: $HSCN + H_2O = HOCN + H_2S$. Die Cyansäure zerfällt aber natürlich unmittelbar nach ihrer Bildung in Kohlensäure und Ammoniak.

Jene unlösliche Verbindung $C_2H_4N_2S_4$ enthält aber zugleich mit den Componenten HSCN und H_2S noch ein Atom Schwefel. Dieses stammt von dem Rhodanwasserstoff selbst, welcher dabei zu Cyanwasserstoff reducirt wird. Cyanwasserstoff geht aber in Ameisensäure und Ammoniak über; es lässt sich auch in der That eine nicht unbedeutende Menge Ameisensäure in dem Filtrat von dem erwähnten unlöslichen Körper nachweisen. Eine solche Reduction des

Rhodanwasserstoffs zu Cyanwasserstoff scheint auch ganz natürlich, wenn man sich erinnert, dass Selencyanwasserstoff von selbst in Selen und Cyanwasserstoff zerfällt und dass die Senföle leicht Schwefel abgeben. Die Bildung des erwähnten unlöslichen Körpers geschieht somit nach der Gleichung:

$$4HSCN + 4H_2O = C_2H_4N_2S_4 + CO_2 + 2H_3N + HOCOH.$$

Wenn zu oben erwähnter Mischung von Rhodankalium und Salzsäure nach dem Verschwinden der Reaction auf Rhodanwasserstoff Wasser zugesetzt und darauf filtrirt wird, so erhält man ein farbloses Filtrat. Jodlösung erzeugt darin braune Wolken, welche beim Umschütteln verschwinden. Nach einiger Zeit tritt Trübung von ausgeschiedenem Schwefel ein; die Reaction ist sehr charakteristisch. Wird zu einer Mischung von Rhodankalium und Salzsäure Schwefelwasserstoff, darauf Wasser gesetzt und filtrirt, so zeigt das Filtrat dieselbe Reaction mit Jodlösung, und hier konnte das Oxydationsprodukt in fester Form erhalten werden, da es nach einiger Zeit in kleinen Nadeln auskrystallisirte. Dasselbe hatte dieselbe Zusammensetzung wie das aus Rhodankalium und Salzsäure entstehende: nämlich $C_2H_4N_2S_4$, war auch mit demselben identisch.

Rhodanwasserstoff und Schwefelsäure.

Zu einer erkalteten Mischung von 300 Ccm. conc. Schwefelsäure und 200 Ccm. Wasser wurden 50 Ccm. einer gesättigten Rhodankaliumlösung zugesetzt. Während der Mischung wurde stark umgeschüttelt und abgekühlt. Ein kräftiger Strom von Kohlenoxysulfid entwickelte sich. Nach etwa 2 Stunden war die Reaction auf Rhodanwasserstoff verschwunden. Die Mischung war dickflüssig geworden in Folge der Bildung eines weissen oder gelblich weissen krystallinischen Körpers. Nach Zusatz von Wasser wurde letzterer in derselben Weise, wie der aus Rhodankalium und Salzsäure erhaltene, behandelt; er enthält weniger Schwefel, als der aus Rhodankalium und Salzsäure erhaltene. Die Zusammensetzung liegt etwa in der Mitte zwischen

$C_3H_4N_2S_4$ und $C_2H_4N_2S_3$ und besteht wohl aus einer Mischung dieser beiden Körper.

Demnach entstehen drei Körper durch die Einwirkung von concentrirten Mineralsäuren auf Rhodanwasserstoff, und diese Körper verdanken ihre Bildung dem in der Mischung nach folgender Gleichung nascirenden Schwefelwasserstoff: $HSCN+2H_2O=H_2S+CO_2+NH_3$. Die entstandenen Verbindungen sind identisch mit Thiocarbaminsäure $HSCSNH_2$, dem Thioanhydrid $S\begin{<}CSNH_2\\CSNH_2\end{>}$ und dem Bisulfid $\begin{matrix}SCSNH_2\\|\\SCSNH_2\end{matrix}$ dieser Säure.

Um dieses zu zeigen, habe ich dithiocarbaminsaures Ammoniak dargestellt und aus diesem durch Jod das Bisulfid $\begin{matrix}SCSNH_2\\|\\SCSNH_2\end{matrix}$.

Dithiocarbaminsäure zeigt genau die oben angegebene Reaction. Setzt man zu einer sehr verdünnten Lösung von dithiocarbaminsaurem Ammoniak erst Salzsäure und nachher Jodlösung, so entstehen dieselben braunen Wolken, und nach einiger Zeit erfolgt Trübung durch Schwefel. Ist aber die Lösung weniger verdünnt, so krystallisirt bei Zusatz von Jodlösung sofort das Bisulfid aus.

Das letztere wurde in grösserer Menge aus thiocarbaminsaurem Ammoniak dargestellt, und vergleichende Versuche mit diesem und dem Produkt aus Rhodankalium und Salzsäure sowohl, wie aus Rhodankalium und Schwefelsäure angestellt.

Die Substanzen bilden stark electrische Krystallpulver. Werden sie in trocknem Zustande erhitzt, so destillirt Schwefelkohlenstoff über, und im Rückstand findet sich unter anderem Rhodanammonium. Gegen concentrirte Säuren sind die Verbindungen sehr resistent, so dass man sie sogar auf dem Wasserbade eine Zeit damit erhitzen kann, ohne dass erhebliche Zersetzung eintritt.

Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt sehr leicht Zersetzung und zwar quantitativ nach der Gleichung:

$S_2\begin{matrix}CSNH_2\\CSNH_2\end{matrix} = S + CS_2 + NH_4SCN$. Das Produkt aus Rhodankalium und Salzsäure sowohl wie das aus Rhodankalium und Schwefelsäure verhält sich genau in derselben Weise, nur dass etwas weniger Schwefel dabei gebildet wird. Dieses rührt offenbar daher, dass dieses Produkt auch von dem Anhydrid der Thiocarbaminsäure enthält. Dieses Anhydrid, welches in reinem Zustande noch nicht dargestellt ist, zersetzt sich offenbar nach der Gleichung:

$$S\begin{matrix}CSNH_2\\CSNH_2\end{matrix} = CS_2 + NH_4SCN.$$

Das Verhalten jener Körper zu Anilin ist auch das gleiche. In Berührung mit Anilin tritt gelinde Erwärmung ein und Schwefelwasserstoff entwickelt sich. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet; dabei wurden folgende Körper erhalten: rhodanwasserstoffsaures Monophenylthiocarbamid, freies Monophenylthiocarbamid, Diphenylthiocarbamid, Rhodanammonium, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Die Reaction verläuft somit nach drei verschiedenen Richtungen:

1. $2S_2\begin{matrix}CSNH_2\\CSNH_2\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = 2NHC_6H_5CSNH_2SCN + H_2S + S.$

2. $S_2\begin{matrix}CSNH_2\\CSNH_2\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = 2C_6H_5NHCSNH_2 + H_2S + S.$

3. $S_2\begin{matrix}CSNH_2\\CSNH_2\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = NH_4SCN + CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + H_2S.$

Wie bekannt, geht Dithiocarbaminsäure in alkalischer Lösung leicht über in Rhodanwasserstoff. Die Darstellung von Rhodanverbindungen gründet sich ja auf diese Reaction. In saurer Lösung tritt unter gewissen Bedingungen, wie eben dargelegt ist, die entgegengesetzte Reaction ein; es addirt sich Schwefelwasserstoff zu Rhodanwasserstoff unter Bildung von Dithiocarbaminsäure und ihrem Anhydrid. Diese Reaction erfolgt aber erst bei grossem Ueberschuss von Säure und in concentrirter Lösung.

Wie lässt sich nun diese Reaction erklären? Rhodanwasserstoff und die Muttersubstanz der Senföle, die noch hypothetische Verbindung: CSNH, können beide als Anhy-

dride der Dithiocarbaminsäure aufgefasst werden. Rhodanwasserstoff ist eine ausgesprochene Säure, die Verbindung CSNH, den Senfölen ähnlich, wäre mehr als eine Basis aufzufassen. Die Senföle wirken ja auf conc. Schwefelsäure und Salzsäure ein, unter Bildung von Aminbasen und Kohlenoxysulfid: eine Reaction, welcher wohl eine Verbindung von Senföl mit Säure vorangeht. Man kann daher annehmen, dass bei Gegenwart von Basen, Wasser, Alkoholen, einfachen Aethern und ähnlichen Verbindungen Rhodanwasserstoff die Constitution HSCN hat, dagegen in wasserfreiem Zustande bei Gegenwart von starken Säuren theilweise in der isomeren Form CSNH existirt und zwar mit den Säuren zu Derivaten von Thiocarbaminsäure vereinigt, ähnlich wie dies Leuckart für die Verbindung von Phenylcyanat und Chlorwasserstoff dargethan hat.[1]) Auch habe ich schon angegeben, dass sich wasserfreier Rhodanwasserstoff mit Chlorwasserstoff verbindet. Die Constitution dieser Verbindung wäre dann nach der Analogie NH_2CSCl. Dass sich Schwefelwasserstoff mit diesen Verbindungen leicht in Dithiocarbaminsäure, resp. ihr Anhydrid umsetzen kann, liegt auf der Hand, wie aus folgenden Gleichungen erhellt:

$$NH_2CSCl + H_2S = NH_2CSSH + HCl \text{ oder:}$$

$$2\,NH_2CSCl + H_2S = \begin{matrix} NH_2CS \\ NH_2CS \end{matrix} S + 2\,HCl.$$

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Kohlenoxysulfids;

von

Demselben.

Meine vorstehenden Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoffsäure habe ich für die Darstellung des Kohlenoxysulfids nutzbar zu machen gesucht.

[1]) Vergl. auch Michler: Ber. 8, 1664 und Michler und Escherich: Das. 12, 1162.

Than, der Entdecker des Kohlenoxysulfids, stellte es dar, einmal durch Synthese aus Kohlenoxyd und Schwefel, sodann aus Rhodanalkalien und Schwefelsäure.

Wie Than selbst angiebt, gewinnt man durch die erste Methode nur eine geringe Ausbeute, und das so erhaltene Kohlenoxysulfid ist mit bedeutenden Mengen von Kohlenoxyd gemischt. Salomon[1]) leitet dies Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid in alkoholischer Kalilauge, wodurch das Bender'sche Salz erhalten wird. Aus diesem ist Kohlenoxysulfid durch Zusatz einer Säure leicht darzustellen. Diese Methode hat aber mancherlei praktische Schwierigkeiten. Zudem hat das so erhaltene Kohlenoxysulfid einen fremdartigen, unangenehmen, der Xanthogensäure ähnlichen Geruch. Besser wäre es, anstatt alkoholischen Kalis, alkoholisches Ammoniak anzuwenden. Thiocarbaminsaures Ammoniak ist nämlich unlöslich in Alkohol und wird von Säuren vollständig in Kohlenoxysulfid und Ammoniak zersetzt. Die angegebenen Methoden haben aber keinen praktischen Werth, da man aus Rhodanalkalien Kohlenoxysulfid leicht und in absoluter Reinheit darstellen kann.

Die Vorschrift von Than lautet wie folgt[2]): „Man trägt in ein erkaltetes Gemisch aus 5 Vol. conc. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser so viel gepulvertes Schwefelcyankalium ein, dass die Masse flüssig bleibt. Die Entwicklung des Gases stellt sich von selbst ein; sollte diese zu stürmisch sein, so kühlt man den Kolben mit kaltem Wasser ab. Sollte dagegen später die Entwicklung nachlassen, so braucht man nur den Kolben mit einer Gaslampe auf einige Augenblicke zu berühren und zeitweise tüchtig zu schütteln. Auf diese Art lässt sich ein constanter und ruhiger Gasstrom erhalten. Da das Gas ausserdem eine Spur von Blausäure, Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff enthält, muss man es durch drei U-förmige Röhren leiten, von welchen die erste mit feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebene Baumwolle, die zweite in möglichst kleine Splitter zerschnittenen Kautschuk,

[1]) Dies. Journ. [2] 5, 479.
[2]) Ann. Chem. Suppl. 5, 245.

die dritte Chlorcalcium enthält. Das so gereinigte Gas wird über Quecksilber gesammelt." — Hofmann hat später den Kautschuk durch eine Aetherlösung von Triäthylphosphin ersetzt.

Wie aus vorstehender Untersuchung hervorgeht, kann die Reaction bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanwasserstoff verschiedenene Richtungen einschlagen, je nach dem Verhältniss zwischen Rhodanwasserstoff, Wasser und Schwefelsäure. Bei grosser Concentration und keinem oder wenig Ueberschuss von Schwefelsäure wird hauptsächlich Persulfocyansäure gebildet. Ist die Concentration gross und zugleich ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden, so werden hauptsächlich Dithiocarbaminsäure und ihre Sulfide gebildet. Nur wenn die Concentration nicht allzugross und zugleich ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, wird hauptsächlich Kohlenoxysulfid gebildet.

Es ist nun einleuchtend, dass Than's Methode für die Darstellung des Kohlenoxysulfids nicht zweckmässig sein kann. Das Rhodanalkali muss nicht in fester Form, sondern in Lösung verwendet werden. Die Concentration der Schwefelsäure ist auch grösser, als für die Kohlenoxysulfidbildung zweckmässig ist. Schliesslich hängt der Verlauf der Reaction sehr davon ab, wieviel Rhodanalkali verwendet wird. Setzt man das Rhodanalkali in kleinen Portionen und mit guter Kühlung zu Schwefelsäure von der Concentration, welche Than angiebt, so wird die Masse weiss, dickflüssig und schäumend von auskrystallisirten Sulfiden der Thiocarbaminsäure. Man erhält im Anfange einen kräftigen Strom von Kohlenoxysulfid, der aber bald nachlässt, und im besten Falle wird etwa $^1/_4$ des Rhodanwasserstoffs in Kohlenoxysulfid übergeführt. Setzt man aber soviel Rhodanalkali zu der Säure, dass ein bedeutender Theil davon theils durch das Alkali, theils durch gebildetes Ammoniak neutralisirt wird, so erhält man als Hauptprodukt Persulfocyansäure. In jedem Falle enthält das entwickelte Kohlenoxysulfid, zugleich mit den Körpern, welche Than angiebt, auch 5—10% Kohlensäure, welche derselbe gänzlich übersehen hat.

Darstellung von Kohlenoxysulfid.

Aus einer Reihe von Versuchen, wobei theils das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Rhodanwasserstoff gewechselt hat, theils auch die Concentration der Schwefelsäure verschieden war, hat sich ergeben, dass die Reaction am reinsten nach der Formel $HSCN + H_2O = COS + H_3N$ verläuft, wenn zu einem erkalteten Gemisch von 290 Ccm. oder 520 Grm. engl. Schwefelsäure und 400 Ccm. Wasser 50 Ccm. von einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Rhodanammonium oder Rhodankalium zugesetzt wird. Das Gemisch wird intensiv roth gefärbt, welche Farbe nach kurzer Zeit in eine gelbe übergeht. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gas sehr langsam entwickelt. Bei 20° fängt ein regelmässiger Strom von Kohlenoxysulfid an, der bei 23°—25° normale Gerchwindigkeit hat. Schon bei 30° ist die Gasentwicklung sehr schnell. Man setzt daher das Entwicklungsgefäss in ein grosses Wasserbad von 25° und hält es bei dieser Temperatur entweder durch ein Gasflämmchen oder dadurch, dass man dann und wann kleine Mengen warmes Wasser in das Wasserbad eingiesst. Zum Schluss, wenn die Gasentwicklung langsamer wird, erhöht man die Temperatur bis auf 30° und schüttelt wiederholt das Entwicklungsgefäss um. Etwa 1 Grm. Rhodanwasserstoff entgeht der Zersetzung. Eine geringe Menge eines gelben Niederschlages wird allmälich gebildet. Dieser ist ein Gemisch von Persulfocyansäure und den Sulfiden der Dithiocarbaminsäure.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Rhodanammonium hat ein Vol.-Gew. von 1,138. 50 Ccm. davon enthalten 34,58 Grm. Rhodanammonium oder 26,85 Grm. Rhodanwasserstoff. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Rhodankalium hat ein Vol.-Gew. von 1,42. 50 Ccm. davon enthalten 47,92 Grm. Rhodankalium oder 29,11 Grm. Rhodanwasserstoff. Gleiche Volumina gesättigter Lösungen von Rhodanammonium oder Rhodankalium enthalten somit nahe dieselbe Menge Rhodanwasserstoff. Die

Verhältnisse werden somit dieselben sein, ob nun Rhodankalium oder Rhodanammonium angewendet wird.

Es werden bei Innehaltung von obengenannten Verhältnissen aus 50 Ccm. Rhodanammoniumlösung, 34,58 Grm. Rhodanammonium enthaltend, erhalten:

20,0 Grm. Kohlenoxysulfid.
0,5 Grm. Kohlensäure.
0,2 Grm. Dithiocarbaminsäure.
3,0 Grm. Persulfocyansäure und Sulfide der Dithiocarbaminsäure.
0,1 Grm. Schwefelkohlenstoff.
1,0 Grm. unzersetzter Rhodanwasserstoff.

Etwa 75% des Rhodanwasserstoffs werden somit in Kohlenoxysulfid übergeführt.

Die angewandten Verhältnisse entsprechen 1 Mol. Rhodanammonium + 12 Mol. Schwefelsäure + 53 Mol. Wasser. 10 Ccm. mehr oder weniger Schwefelsäure, als hier angegeben ist, üben wenig Einfluss auf das Resultat.

Verwendet man eine Schwefelsäure von höherer Concentration als hier angegeben, so enthält das entwickelte Kohlenoxysulfid mehr Kohlensäure und in Folge dessen wird auch mehr von Sulfiden der Thiocarbaminsäure gebildet. Durch gesteigerte Concentration der Schwefelsäure kann der Kohlensäuregehalt des Kohlenoxysulfids bis zu 20% erhöht werden. Erniedrigt man die angewendete Menge von Schwefelsäure unter Beibehaltung derselben Concentration, so bleibt ein grosser Theil des Rhodanwasserstoffs intakt. Wird aber die Menge der Schwefelsäure erniedrigt, die Concentration dagegen erhöht, so geht ein grosser Theil des Rhodanwasserstoffs in Persulfocyansäure über.

Salzsäure kann natürlich auch bei der Darstellung des Kohlenoxysulfids verwendet werden, aber wie es scheint nicht mit demselben Vortheil. Es ist mir nicht geglückt, eine Concentration der Salzsäure ausfindig zu machen, welche eine so vollständige Ueberführung des Rhodanwasserstoffs in Kohlenoxysulfid hervorbringt wie mit Schwefelsäure. Die Reaction scheint immer zum grossen Theil gleichzeitig nach den anderen schon angegebenen Richtungen zu verlaufen.

Reinigung des Kohlenoxysulfids.

Wie gesagt, enthält das entwickelte Kohlenoxysulfid als Verunreinigungen kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff, mehr oder weniger Kohlensäure, Feuchtigkeit und Spuren von Rhodanwasserstoff.

A. W. Hofmann, der Entdecker der Phosphine, hat auch die starke Verwandtschaft zwischen Schwefelkohlenstoff und den Phosphinen kennen gelehrt. Bekanntlich verbinden sich die beiden Körper zu einem schön roth gefärbten, krystallisirten Körper. Er reinigte das Kohlenoxysulfid vom Schwefelkohlenstoff dadurch, dass er das Gas durch eine ätherische Triäthylphosphinlösung leitete. „Nachdem das Gas einige Zeit durch die mit Triäthylphosphin getränkte Baumwolle getrieben war, hatten sich die dem Eintritt desselben zunächst liegenden Schichten intensiv roth gefärbt; diese Färbung wurde in den weiter liegenden Schichten schwächer und schwächer; über die Mitte hinaus war sie nicht mehr wahrnehmbar."

Bei meinem Versuche über das Absorptionsvermögen des Triäthylphosphins für Schwefelkohlenstoff habe ich wahrgenommen, dass dieses höchst bedeutend abnimmt mit zunehmender Verdünnung des Phosphins sowohl mit Aether wie mit Alkohol. Das reine unverdünnte Phosphin absorbirt Schwefelkohlenstoff mit grosser Energie. Bei gemässigtem Strom ist die Absorption in der That vollständig, wenn das Gas erst eine kleine Flasche oder ein Knierohr mit höchstens 1 bis 2 Ccm. Phosphin passirt. Die Vollständigkeit der Absorption kann dadurch leicht gezeigt werden, dass das Phosphin in einer zweiten ähnlichen Flasche nicht roth gefärbt wird. Das ausgetretene Gas bekommt aber den eigenthümlichen Geruch der Phosphine. Dieser kann weggenommen werden und das Kohlenoxysulfid zugleich trocken erhalten werden dadurch, dass das Gas durch concentrirte reine Schwefelsäure geht. Gewöhnliche englische Schwefelsäure ist dazu nicht zweckmässig. Sie wird dadurch etwas missfarbig und das ausgetretene Kohlenoxysulfid enthält Spuren eines Gases,

welches Jodstärke entfärbt. Reine Schwefelsäure hält sich dagegen völlig klar, und das ausgetretene Gas enthält weder Spuren von schwefliger Säure noch von Schwefelwasserstoff, auch nachdem Kohlenoxysulfid Tage lang in Berührung mit der Säure gewesen ist. Es mag weiter erwähnt werden, dass unverdünntes Phosphin auch in der Beziehung vortheilhaft ist, dass das Kohlenoxysulfid dabei nicht mit Aetherdämpfen verunreinigt wird.

Es liegt auf der Hand, dass nur Alkalien die Kohlensäure von dem Kohlenoxysulfid trennen können. Ueber das Verhalten des Kohlenoxysulfids zu Alkalien führt Than folgendes an: „Kaliumhydrat, sowie alkalische Metallhydrate überhaupt, absorbiren das Gas etwas langsamer, aber ebenso vollständig wie die Kohlensäure.“ Ich nahm aus diesem Grunde an, dass Kalilauge kaum angewendet werden konnte zur Trennung von Kohlensäure und Kohlenoxysulfid. Der Versuch lehrte aber, dass dies keineswegs der Fall ist. Im Gegentheil, Kalilauge von der Concentration, welche angewendet wird bei der Absorption von Kohlensäure bei Verbrennungsanalysen (1 Thl. Kalihydrat auf 2 Thle. Wasser), war vollständig zweckmässig. 100 Grm. Kalilauge von obengenannter Concentration absorbirten pro Stunde nur 0,1—0,2 Grm. Kohlenoxysulfid, wenn dieses Gas Blase für Blase die Kalilauge passirt. Wird das entwickelte Kohlenoxysulfid durch eine 20 Cm. hohe Schicht von Kalilauge geleitet, so ist bei mässigem Strom die Absorption von Kohlensäure vollständig, während von dem Kohlenoxysulfid nur etwa 7% absorbirt werden.[1])

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist es somit zur Reinigung des Kohlenoxysulfids nur nöthig, das Gas durch Kalilauge zu leiten. Absolut rein erhält man das Gas, wenn es erst durch Kalilauge, nachher durch Triäthylphosphin und zuletzt durch conc. reine Schwefelsäure geleitet wird.

---

[1]) Uebrigens hat schon Cl. Winkler in seiner „Anleitung zur qualitativen Gasanalyse“ S. 112 auf die geringe Absorption des Kohlenoxysulfids durch Kalilauge aufmerksam gemacht. E. v. M.

Analytische Trennung und Bestimmung des Kohlenoxysulfids.

Wie oben erwähnt, absorbirt Kalilauge äusserst langsam das Kohlenoxysulfid. Kalilauge kann somit nicht angewendet werden bei der quantitativen Bestimmung desselben. Alkoholische Kalilauge absorbirt auch Kohlenoxysulfid viel zu langsam. Berthelot[1]) führt an, dass festes, mit Alkohol befeuchtetes Kali das Gas vollständig absorbirt. Dasselbe habe ich auch gefunden, aber das Absorptionsvermögen nimmt sehr bald ab. Alkalische Blei- und ammoniakalische Silberlösung absorbiren auch das Gas sehr langsam. Folgendes Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid habe ich dagegen zweckmässig gefunden. Concentrirte Kalilösung (1 Thl. Kali und 2 Thle. Wasser) wird mit ihrem gleichen Volum Alkohol gemischt. Hierdurch wird Kohlenoxysulfid vollständig, wie geschwind auch der Gasstrom ist, absorbirt. In der Lösung setzt sich hierbei keine krystallisirte Substanz ab.

Hat man ein Gemisch von Gasen, in welchen Kohlenoxysulfid bestimmt werden soll, so wird das Gasgemisch somit erst durch Kalilauge in langsamem Strom durchgeleitet. Hierdurch werden alle Gase von saurem Charakter entfernt. Hiernach wird das Gas durch Triäthylphosphin geleitet, um Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Dann folgt das obengenannte Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid. Die Gewichtsvermehrung rührt ausschliesslich von diesem Gase her. Etwas von dem Kohlenoxysulfid wird aber auch von der Kalilauge absorbirt und findet sich dessen Schwefelgehalt in der Lauge als Alkalisulfide, resp. unterschwefligsaures Alkali. In einer besonderen Probe wird der Gehalt des Gasgemisches an Schwefelwasserstoff bestimmt durch eine mit Schwefelsäure stark sauer gemachte Kupfervitriollösung. Diese zersetzt nämlich nicht das Kohlenoxysulfid. Geht etwas unabsorbirt durch den ganzen Apparat, so gehört es zu den indifferenten Gasarten und wird durch die gewöhnliche gasanalytische Methode bestimmt.

---

[1]) JB. 4, 1880. S. 160.

Ich habe auch untersucht, ob das in genannter Weise entwickelte Kohlenoxysulfid Cyanwasserstoff enthält, was aber nicht der Fall war. Zu diesem Zwecke wurde das Kohlenoxysulfid, nachdem zuerst der Schwefelkohlenstoff entfernt war, durch alkoholisches Ammoniak absorbirt. Es wurden dabei prachtvolle Krystalle von monothiocarbaminsaurem Ammoniak gebildet, und die Absorption des Kohlenoxysulfids war vollständig. Bei einem Gehalt des Kohlenoxysulfids an Cyanwasserstoff sollte dieses sich als Cyanammonium in der Lösung finden. Nachdem die Krystalle von thiocarbaminsaurem Ammoniak entfernt und die Lösung durch Salpetersäure sauer gemacht war, gab Silbernitrat keine Spur eines Niederschlages.

Die Eigenschaften und Reactionen des Kohlenoxysulfids.

Da das Kohlenoxysulfid, welches Than dargestellt hatte durch Schwefelkohlenstoff und namentlich durch Kohlensäure verunreinigt war, so hat Than natürlich die Eigenschaften und Reactionen des Kohlenoxysulfids nicht richtig angeben können.

Von dem Geruch des Gases erwähnt derselbe: „Das Gas hat einen der Kohlensäure nicht unähnlichen Geruch, der zugleich aromatisch an Harze und gewissermassen an Schwefelwasserstoff erinnert, aber nicht unangenehm ist.“ Man erkennt leicht, dass dies auch für ein Gemisch von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff gültig ist. Das reine Kohlenoxysulfid ist vollständig geruchlos. Eine ganz frische wässrige Lösung von Kohlenoxysulfid ist auch völlig geschmacklos und nicht süsslich wie Than angiebt. Das Kohlenoxysulfid in reinem Zustande ist also sowohl ohne Geschmack wie ohne Geruch.

Die Einwirkung des Gases auf das Nervensystem ist höchst merkwürdig und nahe übereinstimmend mit dem des Stickoxyduls. Wird reines Kohlenoxysulfid eingeathmet, so bemerkt man in den ersten 10 Secunden nicht das Geringste. Plötzlich stellt sich Schwindel ein. Man kann nicht

aufrecht stehen, ohne sich zu stützen. Ein eigenthümliches Gefühl von Beklemmung der Brust und Ohrensausen stellt sich ein. Wenn das Einathmen nicht fortgesetzt wird, so dauern diese Symptome höchstens 2 Minuten, nach welcher Zeit sie eben so plötzlich verschwinden, wie sie gekommen waren, ohne Spuren von Kopfschmerzen oder andere Unannehmlichkeiten zu hinterlassen.

Wird das reine Gas durch eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Barythydrat geleitet, so dauert es wenigstens eine halbe Minute, ehe man eine Trübung bemerken kann. Man hat hier eine Reaction, wodurch es möglich ist, auch sehr kleine Mengen von Kohlensäure qualitativ in dem Kohlenoxysulfid nachzuweisen. Wird z. B. gewöhnliche Luft durch Barythydrat geleitet, so stellt sich eine sichtbare Trübung ein, lange bevor noch eine halbe Minute verlaufen ist.

Wird das reine Gas durch eine klare Lösung von essigsaurem Bleioxyd geleitet, so dauert es mindestens $^1/_4$ Stunde, ehe man die geringste Trübung in der Bleizuckerlösung bemerkt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Lösung allmälich missfarbig. Der Niederschlag wird dunkler und dunkler. Diese Reaction ist sehr charakteristisch für Kohlenoxysulfid und kann auch benutzt werden, um äusserst geringe Spuren von Schwefelwasserstoff in dem Gase qualitativ anzuzeigen. Auch wenn der Gehalt von Schwefelwasserstoff äusserst gering ist, so lässt sich doch lange vor dem Verlaufe einer $^1/_4$ Stunde eine schwarze Trübung in der Bleiacetallösung bemerken.

Das empfindlichste Reagens auf reines Kohlenoxysulfid ist Jodstärke. Wenn durch eine mit einer Spur Jod klar blau gefärbte Stärkelösung reines Kohlenoxysulfid durchgeleitet wird, so dauert es bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 8 Minuten, ehe man eine Abnahme in der Intensität der Farbe beobachten kann. Während der nächsten 10 Minuten beobachtet man sehr gut, dass die Farbe erst in Violett, nachher in Roth übergeht. Schliesslich verschwindet sie vollständig. Diese Reaction setzt voraus, dass keine anderen auf die Jodlösung einwirkende Substanzen

anwesend sind. Die Reaction zeigt auch, dass Kohlenoxysulfid nur langsam Wasser aufnimmt unter Bildung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Dieser Verlauf kann durch Jodstärke leicht quantitativ verfolgt werden.

In stark sauren Lösungen tritt die Hydration des Kohlenoxysulfides gar nicht ein. In Berührung mit reiner, conc. Schwefelsäure sowohl, wie mit halbverdünnter wird das Kohlenoxysulfid gar nicht zersetzt. Will man daher Kohlenoxysulfid in Gasform auffangen, so wird dazu zweckmässig anstatt Quesksilber ein Gemisch von gleichen Volumen conc. reiner Schwefelsäure und Wasser benutzt. Da dieses Ge misch die Haut wenig angreift, so kann man ebenso bequem mit Kohlenoxysulfid wie mit Gasen, die über Wasser aufgesammelt werden können, operiren.

Ueber die quantitative Bestimmung des Rhodanwasserstoffs;

von

Demselben.

Rhodanwasserstoff und Salzsäure verhalten sich zum Silbersalz in ganz derselben Weise. Das Ausfallen des Rhodansilbers tritt unmittelbar vor der Vollständigkeit der Fällung ein, und der Endpunkt erscheint mit derselben Deutlichkeit wie mit Salzsäure. Man kann daher im Voraus annehmen, dass dieselben Bestimmungsmethoden, die für Salzsäure gültig sind, auch für den Rhodanwasserstoff angewendet werden können. Angestellte Versuche zeigten, dass dies der Fall ist.

Die Titrirung der Salzsäure mit Silbersalz und neutralem Kaliumchromat als Indicator ist zu wohl bekannt, um hier näher erwähnt zu werden. Sie setzt bekanntlich voraus, dass die Lösungen neutral sind oder doch nur eine Spur Alkalicarbonat (nicht Bicarbonat) im Ueberschuss enthalten.

Um diese Titrirmethode auf Rhodanverbindungen zu prüfen, wurde das im Handel vorkommende Rhodanammonium 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt und nachher im Vacuum getrocknet. 11,184 Grm. davon wurden in Wasser gelöst, und die Lösung auf 1 Lit. verdünnt. 20 Ccm. davon entsprechen somit 29,42 Ccm. $^1/_{10}$ Normallösung. 20 Ccm. davon wurden mit $^1/_{10}$ Silberlösung titrirt, von der 29,5 bis 29,6 Ccm. verbraucht wurden. Als Controllversuch wurden 20 Ccm. der Rhodanlösung mit 29,45 Ccm. Silberlösung versetzt. Im Filtrat wurde deutliche Trübung sowohl mit Silber- wie mit Rhodanlösung erhalten.

Ich stellte auch selbst Rhodanammonium dar aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak; es wurde erst aus Wasser, nachher aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich im Vacuum getrocknet. 7,6 Grm. wurden in Wasser gelöst und die Lösung zu 1 Lit. verdünnt, somit $^1/_{10}$ Normallösung erhalten. 50 Ccm. davon wurden mit 50,1—50,2 Ccm. Silberlösung titrirt. Bei sehr grosser Verdünnung ist aber der Verbrauch an Silber etwas grösser. 20 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung wurden zu 1 Lit. verdünnt. Diese Lösung verbrauchte 20,9 Ccm. Silberlösung. Man kann somit ebenso genau nach Mohr's Methode Rhodanwasserstoff wie Salzsäure bestimmen.

Volhard hat bekanntlich die Titrirung des Silbers durch Rhodanammonium eingeführt. Man gewinnt hierdurch den Vortheil, dass dieses Metall in saurer Lösung bestimmt werden kann. Umgekehrt ist anzunehmen, dass Rhodanwasserstoff nach dieser Methode mit derselben Genauigkeit wie das Silber bestimmt werden kann. Directe Versuche in dieser Richtung hat aber Volhard nicht angestellt.

Die Urtheile über die Genauigkeit der Methode von Volhard sind verschieden; er selbst giebt an[1]), dass sie „an Genauigkeit und Zuverlässigkeit keiner anderen Methode der Silberbestimmung nachsteht" und „dass sie selbst den Anforderungen, die man an Methoden für Atomgewichtsbestimmungen stellt, genügen dürfte." In Mohr's „Hand-

[1]) Ann. Chem. **190**, 49.

buch der Titrirmethoden" steht dagegen: „Ich finde die Erscheinung des Endes nicht deutlich genug, und dass für gleiche Mengen Silberlösung sehr ungleiche Mengen Rhodanlösung verbraucht werden, je nach der Verdünnung und Säureüberschuss, so dass unter Umständen doppelt so grosse Zahlen hervorgingen."

Um die Richtigkeit des einen oder des anderen Ausspruches zu prüfen, habe ich einige Versuche angestellt über die Bestimmung des Rhodanwasserstoffs nach Volhard's Methode.

20 Ccm. von der erst erwähnten Rhodanammoniumlösung (= 29,42 Ccm. $^1/_{10}$ normale Lösung) wurden mit resp. 10 und 30 Ccm. verdünnter Schwefelsäure versetzt, danach mit 32 Ccm. $^1/_{10}$ Silberlösung. Mach dem Umschütteln wurden 5 Ccm. einer gesättigten Eisenalaunlösung zugesetzt, worauf mit $^1/_{100}$ normaler Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt wurde, bis Färbung eintrat. Die Endreaction fand ich ausserordentlich scharf, da 2—3 Tropfen einer $^1/_{100}$ normalen Lösung dieselbe deutlich hervorbringen. Der Silberverbrauch variirte zwischen 29,3 und 29,4 Ccm. Wurden 20 Ccm. der Rhodanlösung zu 1 Lit. verdünnt, so blieb das Resultat dasselbe. Das Verhältniss zwischen Rhodanwasserstoff und Silber ist somit constant, auch wenn Concentration und die Menge der anwesenden Säure variiren. Diese Titrirmethode giebt daher wenigstens ebenso genaue Resultate, wie die Bestimmung nach Mohr.

Die erwähnten Methoden sind aber von wenig praktischer Bedeutung für die Bestimmung des Rhodanwasserstoffs, weil keine Salzsäure dabei anwesend sein darf.

Auf die leichte Oxydation des Rhodanwasserstoffs mittelst Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Cyanwasserstoff und Schwefelsäure kann ebenfalls die Bestimmung des Rhodanwasserstoffs gegründet werden. Diese Methode hat natürlich auch eine viel grössere Tragweite, als die vorige, da anwesende Salzsäure hier keinen Einfluss auf das Resultat ausübt. Volhard hat sogar in Vorschlag gebracht, den Oxydationswerth des Permanganats durch eine sehr verdünnte Lösung von Rhodanammonium festzustellen. „Die

Resultate der Titrestellung stimmen bei wiederholten Versuchen bis auf $^1/_{10}$ eines Cubikcentimeters überein."

Man braucht hier nicht wie bei der Oxydation von Oxalsäure die Lösung zuerst zu erwärmen, sondern die Reaction tritt ein bei gewöhnlicher Temperatur und am besten in salzsaurer Lösung. Der Endpunkt ist ebenso scharf wie bei der Oxydation von Oxalsäure. Man sollte somit glauben, dass Rhodanwasserstoff sich sehr scharf nach dieser Methode bestimmen liesse. Angestellte Versuche zeigen aber, dass dem nicht so ist. Man erhält die Menge des Rhodanwasserstoffs nach dieser Methode zu niedrig und um so niedriger, je verdünnter die Lösung ist.

Der Oxydationswerth des Permanganats war durch völlig reine Oxalsäure festgestellt. 1 Grm. Oxalsäure = 88,988 Ccm. Chamäleon. 20 Ccm. $^1/_{10}$ normale Rhodanlösung wurden mit Salzsäure versetzt. Es wurden 65,6 Ccm. Chamäleonlösung verbraucht; berechnet 66,6 Ccm. 20 Ccm. $^1/_{10}$ normale Rhodanlösung wurden zu etwa 1 Lit. verdünnt. Bei der Oxydation wurden nur 62,2 Ccm. Chamäleon verbraucht. Im ersten Fall fand man die Menge des Rhodanwasserstoffs um $1^1/_2\,\%$, im letzteren um $6^1/_2\,\%$ zu niedrig. In sehr verdünnten Lösungen wird somit Rhodanwasserstoff nicht vollständig zu Cyanwasserstoff und Schwefelsäure oxydirt.

Rhodanwasserstoff lässt sich mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung ziemlich genau bestimmen für den Fall, dass die Concentration nicht geringer ist, als $^1/_{10}$ normal. In diesem Fall ist das Resultat um $1^1/_2\,\%$ von der wirklich vorhandenen Rhodanwasserstoffsäure zu niedrig; bei dieser Concentration kann man eine solche Correction einführen.

Lund, im Mai 1887.

Zur Kenntniss des starren α-Dichlorcyanäthyls; Ueberführung desselben in das mit dem Kyanäthin isomere Cyanurtriäthyl;

von

Robert Otto und Karl Voigt.

(Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.)

Durch die Einwirkung von trocknem Chlor auf Propionitril entsteht, wie der Eine von uns schon im Jahre 1860 nachgewiesen hat[1]), ausser dem flüssigen, der α-Dichlorpropionsäure entsprechenden Disubstitute vom Siedepunkte 104° bis 107° eine gleich zusammengesetzte starre Verbindung, welche bei 73°—74° schmilzt, in um so grösserer Menge, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sich die Chlorirung des Nitrils vollzieht. Dieses starre Dichlorpropionitril ist in dem bei der Destillation des Rohproduktes nach der Entfernung des flüssigen Disubstitutes sich ergebenden und in der Kälte erstarrenden Rückstande in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten und lässt sich aus demselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle, isoliren und reinigen. Da sich das starre Substitut durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure in dieselbe α-Dichlorpropionsäure überführen lässt[2]), in welche das flüssige Dichlorpropionitril durch dasselbe Agens verwandelt wird, so durfte es als ein Polymeres des flüssigen α-Dichlorpropionitrils angesprochen werden. Die weitere Frage nach dem Molekulargewichte der starren Verbindung blieb jedoch, da sie sich nicht unzersetzt in Dampf verwandeln liess und Mangels anderer beweisender Thatsachen zunächst eine offene.[3]) Als dann später von dem

[1]) R. Otto, Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl. Ann. Chem. **116**, 195 u. **132**, 181.

[2]) H. Beckurts u. R. Otto, Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitrils. Ber. **10**, 263.

[3]) Auch unter sehr vermindertem Luftdruck konnte das starre Substitut nur unter theilweiser Zersetzung destillirt werden. Dabei stieg das Thermometer fortwährend, schliesslich bis über 200°, und es blieb, als dann die Operation unterbrochen wurde, in der Retorte noch eine reichliche Menge theils zersetzten, theils unzersetzten Produktes.

Einen von uns in Gemeinschaft mit Beckurts[1]) nachgewiesen wurde, dass aus dem flüssigen Dichlorpropionitril durch Behandlung mit Kalium oder Natrium, also durch Agentien, welche bekanntlich aus Propionitril Kyanäthin erzeugen, sich, wenn auch nur geringe Mengen von dem starren Derivat bilden, so erschien es erlaubt, diesen Körper als einen solchen anzusehen, der in demselben Verhältnisse zu dem flüssigen α-Dichlorpropionitril steht wie das Kyanäthin zu dem Cyanäthyl. Soweit waren die Arbeiten über die Verbindung gediehen, als sie eine geraume Zeit durch andere Arbeiten und auch durch Mangel an Material so gut wie völlig unterbrochen wurden. Erst kürzlich haben dieselben wieder aufgenommen werden können und nun zu Resultaten geführt, welche die Constitution des interessanten Körpers bis zu einem gewissen Grade erkennen lassen und auch für die Frage nach der Natur des Kyanäthins und ähnlichen Verbindungen nicht ohne Bedeutung sein dürften. Wir glauben deshalb mit der Darlegung derselben nicht länger zögern zu sollen. Dabei möge es uns gestattet sein, auf einen Theil der früheren, in den betreffenden Mittheilungen nur ganz kurz erwähnten Arbeiten etwas ausführlicher zurückzukommen.

I. Bildung des starren α-Dichlorpropionitrils aus dem flüssigen.

Es ist schon in einer der früheren Veröffentlichungen erwähnt worden, dass wir Gelegenheit hatten, eine gewisse Menge des flüssigen und anscheinend reinen Disubstitutes in einem nicht völlig schliessenden Gefässe spontan unter Abspaltung reichlicher Mengen von Salzsäure innerhalb einiger Monate fast völlig in das starre Disubstitut sich verwandeln zu sehn. Eine ähnliche Beobachtung hat mittlerweile Hr. Dr. Georg W. A. Kahlbaum gemacht und uns gütigst zur gelegentlichen Verwerthung mitgetheilt. Um zur α-Dichlorpropionsäure zu gelangen, leitete derselbe im directen Sonnenlichte bei einer Durchschnittstemperatur der Luft

[1]) H. Beckurts u. R. Otto, Ber. 11, 2040.

von 7° lange, ungefähr 4 Tage, gut getrocknetes Chlorgas in Propionitril, bis das Gas unabsorbirt hindurch ging; aus 200 Grm. Propionitril wurden nur etwa 6 Grm. des krystallinischen Substituts erhalten.[1]) Das abfiltrirte flüssige Produkt blieb nun in einem gut verschlossenen Gefässe ungefähr zwei Monate stehen und zeigte während dessen durchaus keinerlei Veränderungen.

Nach dieser Zeit wurde eine Probe, ungefähr 25 Grm. des Produktes, der Destillation unterworfen; dabei gingen unter Entwicklung von Chlor und Salzsäure nur etwa 5 Grm. zwischen 100° und 120° über (Siedepunkt des flüssigen α-Dichlorpropionitrils 104°—107°). Nun wurde die Vorlage gewechselt und weiter destillirt; unter fortgesetztem Steigen des Thermometers und unter theilweiser, an der heftigen Dampfentwicklung kenntlichen Zersetzung gingen über 200° eine Flüssigkeit und weisse Dämpfe über, die zu einer compakten, ungefähr 10,5 Grm. betragenden Krystallmasse erstarrten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des starren Dichlorpropionitrils zeigte. Ebenso ging die oben erwähnte, zwischen 100° und 120° erhaltene Fraction bei einer zweiten Destillation völlig in die feste Modifikation über unter Austritt von Salzsäure.

In der Hauptmenge des flüssigen Nitrils zeigten sich nun bald auch Krystalle, die bis 1 Cm. lang wurden, den Habitus klinorhombischer Säulen besassen und aus dem starren Nitril bestanden. Unter sehr heftiger, andauernder Salzsäureentwicklung (mehrfach wurde der die Flasche verschliessende Kork mit Heftigkeit herausgeschleudert) durchwuchsen innerhalb zweier Tagen diese Krystalle die ganze

[1]) Bei früheren Versuchen lieferten je 200 Grm. Propionitril, bei Siedhitze mit Chlor behandelt, nur 5 Grm. reines, starres Dichlorpropionitril, im Sommer ohne Zufuhr von Wärme chlorirt 34 Grm. und in kalter Jahreszeit unter sonst gleichen Bedingungen 75 Grm. der Verbindung, während die Ausbeute aus 50 Grm. Propionitril, die in Eis der Einwirkung des Gases unterworfen wurden, 39 Grm. des starren Rohproduktes betrug. Im letzteren Falle war dasselbe weiss und fast chemisch rein, in den anderen Fällen mehr oder weniger braun, durch harzige Stoffe verunreinigt und dieses umsomehr, je höher die Entstehungstemperatur war.

Flüssigkeit. Als keine weitere Krystallbildung mehr stattzufinden schien, wurde die Flüssigkeit abgetrennt, in flacher Schale unter die Glocke einer Luftpumpe gestellt und dann zur Entfernung der etwa auftretenden Gase evakuirt. Sofort trat interessanter Weise wieder Krystallbildung ein, und nach zweitägigem Stehen im luftverdünntem Raum war auch der letzte Rest des flüssigen Produktes in starres Dichlorpropionitril übergeführt. Im Ganzen wurden so aus den angewandten 200 Grm. Propionitril, nachdem einiges Material zu verschiedenen Probeversuchen verwendet war, immer noch fast 300 Grm. reinen, starren Dichlorpropionitrils erhalten! Was nun die Ursache der Bildung der festen Modification des Dichlorpropionitrils aus der flüssigen anbelangt, so dürfte diese in letzter Instanz in der Gegenwart der Salzsäure in beiden erörterten Fällen zu suchen sein. Mit dieser Annahme steht die schon in einer der früheren Abhandlungen erwähnte und wiederholt seitdem bestätigte Thatsache durchaus im Einklange, dass bei im übrigen gleichen Verhältnissen um so weniger der festen Modification bei der Chlorirung des Propionitrils sich bildet, je höher die Temperatur ist und umgekehrt. Denn abgesehen davon, dass eine höhere Temperatur an sich schon weniger geeignet erscheint, Polymerisation hervorzurufen, als eine niedere, verhütet sie auch, dass die beim Processe entstehende Salzsäure in so reichlicher Menge in der Flüssigkeit verbleibt, als dieses bei niederer Temperatur möglich ist, was natürlich, zugegeben, dass die Salzsäure die Polymerisation bedingt, die Bildung des festen Substituts einschränken muss. Die weitere Frage nach dem Verlaufe der Reaction anlangend, so gestatten die vorliegenden Thatsachen darauf noch keinen sicheren Schluss. Höchstens könnte man noch der Frage näher treten, ob die Salzsäure blos mechanisch von dem Nitril aufgenommen werde und so die Polymerisation bedinge, oder ob sie nicht vielmehr mit jenem zunächst zu einer chemischen Verbindung zusammentrete, die sich dann unter geeigneten Bedingungen in das feste Chlorsubstitut und Salzsäure spalten könnte. Für die Annahme der Bildung einer intermediären Salzsäureverbindung, eine Annahme, die in Anbetracht dessen, dass

sich bekannter Massen Nitrile mit Bromwasserstoff und Blausäure und Propionitril[1]) auch mit Chlorwasserstoff zu vereinigen vermögen, an sich nichts befremdliches haben kann, spricht der von Hrn. Kahlbaum in seinen gütigen Mittheilungen an uns besonders betonte Umstand, dass die bei 100°—120° siedende Fraction aus dem kleinen Antheile seines Rohproduktes der Einwirkung von Chlor auf kühl gehaltenes Propionitril, die er leider nicht analysirt hat, bei nochmaliger Destillation, also unter Bedingungen, die der Bildung von polymeren Verbindungen eher hinderlich als förderlich sind, unter Salzsäureentwicklung völlig in das feste Disubstitut sich verwandelte, sowie die weitere auch von dem Einen von uns gemachte Beobachtung, dass beim Uebergange der flüssigen in die feste Modifikation bei gewöhnlicher Temperatur massenweise Salzsäure auftritt. Diesen schwer wiegenden Thatsachen gegenüber müssen wir fast annehmen, dass auch unser, als reines flüssiges α-Dichlorpropionitril bezeichnetes Präparat, welches wir spontan bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureabspaltung sich polymerisiren sahen, aus der supponirten Salzsäureverbindung[2]) des flüssigen Substitutes bestand oder dieselbe wenigstens in wesentlichen Mengen enthielt. Leider entsinnen wir uns nicht, ob wir jenes Präparat damals analysirt haben. Jedenfalls existirt aber, was wir, vielleicht zum Ueberfluss, noch bemerken wollen, ausser jener Verbindung noch ein bei 104°—107° siedendes α-Dichlorpropionitril, wie früher durch zahlreiche Analysen und später auch durch das chemische Verhalten der Verbindung unzweifelhaft festgestellt wurde.

Wenn man schliesslich nun die Annahme machen will, dass in dem flüssigen Nitrile die die Polymerisation be-

---

[1]) A. Michael u. J. T. Wing, Ueber die Constitution des Additionsproduktes von Chlorwasserstoff und Cyanäthyl, Am. Chem. J. 7, 71; Ber. 18, S. 378 (Referat). Vergl. auch P. Klason, Ueber das Radical Cyanur u. dessen Verbind. m. Halogenen. Ber. a. a. O. S. 496.

[2]) Versuche, das starre Substitut mit Salzsäure zu vereinigen, indem anhaltend das trockene Gas durch das eben bis auf den Schmelzpunkt erhitzte Nitril geleitet wurde, zeigten, dass unter diesen Umständen die Verbindung im wesentlichen keine Veränderung erfährt.

pingende Salzsäure mechanisch gelöst enthalten sei, so erklärt sich der Austritt derselben bei der Bildung des starren Polymeren selbstverständlich einfach aus der Aenderung des Aggregatzustandes. Wir gedenken übrigens diesen Gegenstand experimentell weiter zu verfolgen.

Versuche, durch anderere Agentien das flüssige α-Dichlorpropionitril in die feste Modifikation überzuführen, haben entweder zu keinen oder doch noch nicht zu abgeschlossenen Resultaten geführt. In dieser Beziehung wollen wir hier nur noch erwähnen, dass durch Einwirkung von Natrium, Natriumamalgam oder Kalium auf das flüssige Disubstitut nur geringe Mengen des festen Nitrils entstehen, in überwiegender Menge undefinirbare, braune, theils wasserlösliche, theils in Wasser unlösliche Verbindungen, neben Cyanmetall gebildet werden, so dass eine Darstellungsmethode des festen Nitrils auf diese Reaction nicht gegründet werden kann.

Bekanntlich wird das Benzonitril durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in namhafte Mengen von Kyanphenin verwandelt. Versuche, in analoger Weise unser flüssiges Dichlorcyanäthyl zu polymerisiren, haben rein negative Resultate ergeben.

Nach dem Vorgange von Klein und Pinner[1]) wurde 1 Volumen Dichlorpropionitrils mit dem gleichen und auch mit dem doppelten Volumen stark rauchender Schwefelsäure langsam, unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung vermischt. Auch nach monatelangem Stehen in gut schliessenden Gefässen war keine Spur von starrem Dichlorpropionitril in dem Produkte enthalten, vielmehr schien dasselbe wesentlich nur aus in heissem Wasser löslichem α-Dichlorpropionamid zu bestehen. Ebenso wenig bewirkte ein Zusatz einer kleinen Menge reiner Pyroschwefelsäure zu dem flüssigen Nitril die Bildung auch nur der kleinsten Menge des polymeren Körpers.

---

[1]) Umwandlung der Nitrile in Imide III. Ber. 11, S. 764; Pinner, dies. Journ. [2] 30, 125.

II. Ueberführung des starren α-Dichlorpropionitrils in α-Dichlorpropionsäure, resp. in Ester dieser Säure.

Wenn man das flüssige Dichlorpropionitril nach dem Vorgange von R. Otto und H. Beckurts[1]) mit etwa dem dreifachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser erwärmt, so wird es leicht und völlig glatt in α-Dichlorpropionsäure übergeführt, die sich in der Wärme ohne Schwierigkeit von der bei der Reaction entstehenden Lösung von Ammonsulfat trennen lässt. Ebenso lässt sich, wenn auch weniger leicht, das starre Substitut in α-Dichlorpropionsäure überführen. 250 Grm. desselben wurden mit der Schwefelsäuremischung längere Zeit im Oelbad auf etwa 180° erwärmt, wobei mehrere Male wegen heftigen Stossens, welches die Operation zu einer sehr unangenehmen machte und sorgfältige Ueberwachung derselben erheischte, Theile der Masse herausgeschleudert wurden. Als die auf der schwefelsauren Flüssigkeit schwimmende dunkle Oelschicht sich in Wasser klar löste, zum Beweis dafür, dass sie kein unverändertes Nitril mehr enthielt, wurde sie abgehoben und fractionirt. Man erhielt sich aus dem ungefähr 240 Grm. betragenden Rohprodukte 170 Grm. reiner, zwischen 186° und 189° siedender α-Dichlorpropionsäure. Aus 60 Grm. dieses Präparates wurden durch Auflösen in der doppelten Menge Methylalkohols und Behandlung der Lösung mit Salzsäure 70 Grm. rohen Methylesters dargestellt, der nach einmaligem Fractioniren 45 Grm. bei 144°—146° siedenden reinen Esters ergab. Aus einer Probe desselben konnte durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak ohne Schwierigkeit bei 115°—116° schmelzendes α-Dichlorpropionamid dargestellt werden, ein Beweis dafür, dass die fragliche Verbindung wirklich der angenommene Methylester war.

---

[1]) Eine einfache Methode zur Darstellung von Propionsäure aus Propionitril; Ber. 10, 262.

Wie sich die Nitrile und auch deren Halogensubstitute durch Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung nach der Methode von R. Otto und H. Beckurts[1]) direct in Ester der entsprechenden Säuren verwandeln lassen, so entstehen auch aus dem festen Dichlorpropionitril auf diesem Wege zusammengesetzte Aether. Aber es ist zu bemerken, dass die Umwandlung nur eine sehr unvollkommene war, dass der grösste Theil des Substitutes sich der Reaction entzog, so verschieden auch die Versuchsbedingungen gestaltet werden mochten. Das war der Fall bei den Versuchen der Ueberführung des Nitrils in den Methylester, wie bei denen der Verwandlung in den Aethylester. Doch konnte hier wie dort so viel von den entsprechenden Estern aus den Produkten isolirt werden, dass deren Identificirung theils durch Feststellung des Siedepunktes, theils durch Ueberführung in α-Dichlorpropionamid völlig sicher möglich war. Reichlichere Mengen der Ester resultirten aus dem starren Substitute durch Erhitzen desselben mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Methylalkohol, resp. Aethylalkohol.

III. Verhalten des starren α-Dichlorpropionitrils gegen alkoholisches Ammoniak und Aetzkali.

Wenn man in geschlossener Röhre das starre Substitut mit einer genügenden Menge von alkoholischem Ammoniak auf etwa 95° erhitzt, bis die Flüssigkeit durch Wasser keine Trübung mehr erfährt, so ist das Nitril ganz glatt in α-Dichlorpropionamid übergeführt; dieses konnte aus dem Verdunstungsrückstande der Lösung durch Aufnehmen desselben in heissem Wasser leicht in den charakteristischen, bei 115°—116° schmelzenden Blättchen dargestellt werden. Lässt man das Agens bei höherer Temperatur, etwa bei 120° einwirken, so resultiren nur geringe Mengen des Amids, vorwiegend in Alkohol unlösliche, kohleähnliche Zersetzungsprodukte.

Die Versuche der Einwirkung von alkoholischem Kali

[1]) Directe Ueberführung der Nitrile in Ester; Ber. 9, 1590.

auf das starre Disubstitut sind über das Stadium von orientirenden nicht hinausgekommen. Beim Erhitzen der beiden Verbindungen — die schon in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung von Chlorkalium auf einander reagiren — in geschlossener Röhre auf etwa 95° resultirten fast nur braune, wasserlösliche Verbindungen, Salze chlorhaltiger, organischer Säuren, Ammoniak und kleine Mengen von α-Dichlorpropionamid (Schmelzpunkt 115°). Beim Erhitzen des festen Nitrils mit alkoholischem Kali unter gewöhnlichem Drucke im Wasserbade, sublimirten bis zur völligen Ueberführung des Substitutes in wasserlösliche Körper, wozu eine geraume Zeit erforderlich war, reichliche Mengen von Ammoncarbonat in das an den Kolben angefügte Kühlrohr. Die der alkalischen Lösung nach dem Verjagen des Alkohols und nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure durch Aether entzogene dickliche Säure war chlorhaltig und schien ein Gemenge zu sein, in welchem, dem Geruche nach zu schliessen, kleine Mengen von Pyrotraubensäure enthalten sein konnten.

IV. Verhalten des starren α-Dichlorpropionitrils gegen Stickstofftrioxyd.

Dieses Agens wirkt auf das starre Nitril nicht ein. In eine Lösung desselben in Eisessig wurde anhaltend, während etwa 4 Stunden, ein Strom trocknen Stickstofftrioxydes geleitet, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich unter gelindem Erwärmen. Aus der Lösung krystallisirte das starre Substitut völlig unverändert, in ganz farblosen Krystallen heraus.[1])

V. Verhalten des starren a-Dichlorpropionitrils gegen Reduktionsmittel.

1. Verhalten gegen Natriumamalgam.

Auch diese Versuche haben erst zu Resultaten geführt, welche kaum nach einer Richtung als abgeschlossen be-

[1]) Durch diese Behandlung lässt sich die Verbindung, welche meistens durch Farbstoff, der mittelst Umkrystallisirens aus Alkohol kaum zu beseitigen ist, mehr oder weniger gefärbt auftritt, leicht in einen blendend weissen Zustand überführen.

trachtet werden können. Erwärmt man alkoholische Lösungen des starren Disubstitutes mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung im Wasserbade, so färbt sich die Lösung unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Chlornatrium nach und nach dunkelbraun. Aus dem Rückstande der Verdunstung der von dem Natriumchlorid befreiten alkoholischen Lösung wurde durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure ein dunkles, chlorhaltiges Produkt erhalten, welches bei der Rectification grösstentheils zwischen 130° und 160° überging, und den Geruch flüchtiger Fettsäuren (Propionsäure?) zeigte.

2. Verhalten gegen Zink und Essigsäure.

a) Ueberführung in Tricyantriäthyl. Constitution des starren Dichlorpropionitrils. — Behandelt man das starre Substitut mit Zink und Essigsäure, so wird dasselbe unter Umständen zu einer Nitrilbase von der Zusammensetzung des Tricyantriäthyls reducirt.

100 Grm. des starren Nitrils wurden in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit so viel 95procentigem Weingeist übergossen, dass bei geringem Erwärmen eben Lösung erfolgte, welche wir dann mit etwa 300 Grm. granulirten Zinks und hierauf mit etwa 50 Ccm. Eisessig versetzten. Nach einigen Augenblicken erwärmte sich die Flüssigkeit bis zum lebhaftestem Sieden, so dass der Process durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser gemässigt werden musste. Durch abwechselndes Herausnehmen des Kolbens aus dem Kühlwasser und Einsenken in dasselbe wurde nun die Reaction so regulirt, dass nur noch ein mässiges Aufwallen der Flüssigkeit stattfand. Als nach Verlauf von etwa einer halben Stunde nur noch eine sehr geringe Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen war, wurde ein neuer Zusatz von 30—40 Ccm. Eisessig gemacht und dann auf dem Wasserbade während etwa 6 Stunden weiter und zwar auf etwa 70° erwärmt, bei welcher Temperatur eine lebhafte, aber durchaus nicht stürmische Gasentwicklung sich vollzog. Als dann die Flüssigkeit, welche sich während

der ersten Reaction ziemlich braun gefärbt hatte, hellweingelb geworden war, wurde sie von den ungelösten Granalien abgegossen, in flacher Schale im Wasserbade zur Entfernung des Essigäthers und des grössten Theiles des Alkohols eingedampft, hierauf mit Wasser verdünnt, mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natrium bis zur völligen Ausfällung des Zinks versetzt und das Filtrat vom Zinkcarbonat anhaltend und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nach dem Abdunsten des Aethers schliesslich bei gelinder Wärme ein dickliches Oel, welches sich unter dem Exsiccator in gelblichweisse, durchsichtige, theilweise 4 Cm. lange und mehrere Millimeter dicke, zugespitzte, eisblumenartige Nadeln verwandelte, die durch etwas gelbliches Oel verunreinigt waren, von dem sie aber leicht durch Pressen zwischen Papier befreit werden konnten. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug ungefähr 12,5 Grm. Dieselben erwiesen sich als chlorfrei, besassen die Zusammensetzung des Cyanäthyls und waren, wie aus ihrer Dampfdichte sich ergab, Tricyantriäthyl, also ein Cyanurtriäthyl. Um die Verbindung behufs ihrer Analyse und Dampfdichtebestimmung in den Zustand völliger Reinheit überzuführen, wurde sie der Destillation unterworfen und das bei 193°—195°, dem Siedepunkt des reinen Körpers, Uebergehende, welches fast die ganze Menge des Produktes ausmachte und in der Kälte schnell erstarrte, für sich aufgefangen.

I. 0,2071 Grm. desselben gaben 0,4989 Grm. Kohlensäure und 0,1742 Grm. H_2O, entsprechend 0,1360 Grm. = 65,67% Kohlenstoff und 0,01935 Grm. = 9,34% Wasserstoff.

II. 0,1034 Grm. gaben bei 768 Mm. B. und 21° 23,0 Ccm. Stickstoff = 0,00264684 Grm. = 25,59 %.

Berechnet für: $C_9H_{15}N_3$			Gefunden: I.	II.
C_9	= 108	= 65,45	65,67	—
H_{15}	= 15	= 9,09	9,34	—
N_3	= 42	= 25,45	—	25,59
	165	99,99		

I. 0,0899 Grm. der Verbindung verdrängten im Diphenylamin-

dampfe erhitzt bei 756 Mm. B. und 15° 13,0 Ccm. Luft, woraus sich die Dampfdichte zu 5,77 ergiebt.

II. 0,0943 Grm. derselben Verbindung verdrängten bei 760 Mm. B. und 17° 12,6 Ccm. Luft, entsprechend einer Dampfdichte von 6,18. Die berechnete Dampfdichte für eine Verbindung der Molekularformel $C_9H_{15}N_3$ beträgt 5,65 (Gefunden i. D. aus I u. II 5,97.)

Die Tricyanverbindung bildet vollkommen farblose, durchsichtige, stark glasglänzende, langgestreckte hexagonale Prismen (nach gütigen Mittheilungen des Hrn. Dr. Vater in Dresden); sie schmilzt schon bei 29°, löst sich äusserst leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther, weit weniger in Wasser und riechen, namentlich beim gelinden Erwärmen, eigenthümlich an Opium oder frische Mohnköpfe erinnernd narkotisch. Der Dampf bewirkt Eingenommenheit des Kopfes. Die gesättigte wässrige Lösung reagirt neutral, schmeckt kühlend, zugleich brennend, an Menthol z. B. erinnernd, und wird ähnlich einer wässrigen Lösung von Coniin, Chloroxaläthylin[1]), oder Kyanconiin[2]) schon durch die Wärme der Hand sehr deutlich milchig getrübt, in Folge davon, dass sich die Verbindung in kleinsten Tröpfchen ausscheidet. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar.

Die Verbindung siedet, wie bereits gesagt, zwischen 193° und 195°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge und sublimirt unter Umständen. Kleine Mengen im Uhrschälchen über Schwefelsäure gestellt, verschwinden bald. Reichlicher als in reinem Wasser löst sie sich in salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht ist sie in concentrirter Salzsäure löslich. Die kalt bereitete Lösung in verdünnter Salzsäure giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit Platinchlorid keine Fällung; erwärmt man sie aber damit im Wasserbade, wenn auch nur schwach, so fällt fast sofort ein gelbes, krystallinisches Platindoppelsalz nieder. Die Natur dieses wurde noch nicht endgültig festgestellt; es darf aber angenommen werden, dass es keineswegs das Platindoppelsalz der Cyanurverbindung darstellte, sondern das Chloroplatinat einer daraus durch Zersetzung hervor-

[1]) O. Wallach, Ber. 7, 326.
[2]) v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 280.

gegangenen andere Base, vielleicht auch ein Gemisch mehrerer Chloroplatinate.[1])

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Tricyan-Verbindung glatt in Ammoniak und Propionsäure zerlegt, nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3(CN)_3 + 6H_2O = 3C_2H_5 . COOH + 3NH_3.$$

Einige Gramm des Körpers wurden mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre 2—3 Stunden auf etwa 115° erhitzt. Beim Erkalten des Rohrinhaltes schied sich eine sehr reichliche Menge eines weissen, krystallinischen Körpers aus, der sich bei näherer Prüfung als Chlorammonium ergab.

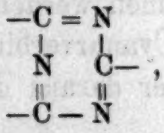
0,1153 Grm. des daraus durch Fällung mittelst Platinchlorid dargestellten Platindoppelsalzes gaben 0,0504 Grm. = 43,7 % Platin. Ammoniumplatinchlorid enthält 43,8 % Platin.

Nach Beseitigung des Salmiaks gab die Flüssigkeit an Aether eine reichliche Menge einer in Wasser löslichen, der Essigsäure ähnlich riechenden Säure ab, die durch ihr Natriumsalz und Silbersalz als Propionsäure erkannt wurde.

0,2196 Grm. des aus Alkohol umkrystallisirten und dann bei 100° getrockneten Natriumsalzes gaben 0,1622 Grm. Natriumsulfat = 0,05254 Grm. = 23,92 % Natrium. $C_2H_5 . COONa$ enthält 23,96 % Natrium.

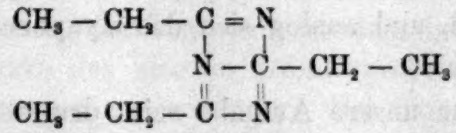
0,1740 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes lieferten 0,1038 Grm. = 59,65 % Silber. Berechnet für $C_2H_5 . COOAg$ 59,66 % Silber.

Was nun die Frage nach der Constitution des aus dem starren α-Dichlorpropionitril auf dem Wege der Reduction mittelst Zink und Essigsäure erzeugten Produktes anlangt, so lässt sich dasselbe nach Bildung, molekularer Zusammensetzung und chemischem Verhalten nur als das Triäthyltricyan auffassen, dessen Struktur, wenn man in dem Tricyan die Atome in der aus der folgenden Formel sich ergebenden Weise verknüpft annehmen will:



[1]) Eine Probe des bei 195° getrockneten Platinsalzes ergab 41,4 % Platin. Methylaminchloroplatinat enthält 41,6 % Platin.

in der Formel:



ihren Ausdruck finden würde. Dass in der Verbindung die Alkyle mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden sind, wie in allen sogenannten echten Cyanverbindungen, darf aus ihrer Entstehung aus einer echten Cyanverbindung, dem Propionitril, namentlich aber aus der Bildung von Ammoniak und Propionsäure bei ihrer Zersetzung mittelst Salzsäure entnommen werden; wäre sie eine Isocyanverbindung, so hätte sie dabei Aethylamin und Ameisensäure geben müssen. In dieser Beziehung gleicht sie dem Polymerisationsprodukte des Benzonitrils, dem Kyaphenin, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 220°, wie Engler nachgewiesen hat, ganz analog dem Triäthyltricyan, in Jodammonium und Benzoësäure übergeführt wird.[1]) Unsere Verbindung stellt somit das dem Kyaphenin vergleichbare Kyanäthin dar, ein Isomeres des durch Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl entstehenden und mit basischen Eigenschaften ausgestatteten Kyanäthins, einer Verbindung, welche, wie E. v. Meyer unter Hinweis auf seine Arbeiten über dieselbe vor nicht sehr langer Zeit gegenüber P. Klason[2]) klarzustellen Veranlassung gehabt hat, keineswegs eine dem Kyaphenin vergleichbare Cyanurverbindung sein kann, vielmehr mindestens ein Stickstoffatom in Form einer Amidogruppe enthalten und danach eine ganz andere Constitution besitzen muss. Kyaphenin hat, wie unser Cyanurtriäthyl, keine basische Eigenschaften, dagegen Kyanäthin und Kyanmethin. Letztere werden durch Stickstofftrioxyd unter Abspaltung von NH_2 in Hydroxylverbindungen übergeführt, müssen also Amidoverbindungen sein. Auch Salzsäure führt das Kyanäthin unter Abspaltung von NH_2 in eine Hydroxylverbindung über, während durch dies Agens unsere Tricyan-

[1]) Engler, Ann. Chem. **149**, 310.

[2]) Synthese von Kyanphenin, dies. Journ. [2] **35**, 82; E. v. Meyer: Bemerkungen zu dieser Abhandlung, das. S. 84.

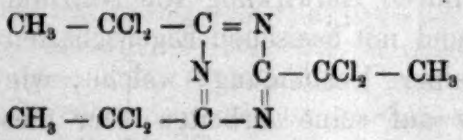
verbindung, wie gesagt, zu Propionsäure und Ammoniak verwandelt wird, und analog sich das Kyaphenin gegen Jodwasserstoff verhält.

Es soll nun unsere Aufgabe sein, den weiteren Beweis dafür, dass das Tricyantriäthyl aus starrem Dichlorpropionitril die dem Kyaphenin entsprechende Aethylverbindung ist, durch dessen Synthese aus Cyanursäure zu erbringen, nachdem P. Klason bekanntlich kürzlich das Kyaphenin durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Cyanurchlorid und Brombenzol synthetisch erhalten hat, so gering auch den negativen Resultaten von Klason gegenüber die Aussicht auf Erfolg sein mag.[1])

Ist unsere auf dem Wege der Reduktion aus dem starren α-Dichlorpropionitril nach Gleichung:

$$(C_2H_3Cl_2)_3(CN)_3 + 12H = 6HCl + (C_2H_5)_3(CN)_3$$

hervorgegangene Verbindung nun wirklich Triäthylcyanur, so wird deren Muttersubstanz die der Formel:



entsprechende Struktur besitzen, würde also als eine Verbindung des Radicals Cyanur mit den drei einwerthigen Radicalen $CH_3 - CCl_2$ sein und könnte als Cyanurtridichloräthyl oder schlechtweg als Hexachlorcyanurtriäthyl bezeichnet werden. Dass auch diese Verbindung nicht der Kategorie des Kyanäthins angehören kann, dürfte, abgesehen von allem Anderen (z. B. dem Verhalten gegen Schwefelsäure) aus ihrem Indifferentismus gegenüber Stickstofftrioxyd entnommen werden können. Wäre sie eine dem Kyanäthin analoge Verbindung, so würde sie durch salpetrige Säure, wie dieses, muthmasslich in eine analoge Verbindung übergeführt worden sein.

---

[1]) Klason gelang die Synthese der Verbindung aus Cyanurchlorid und Jodäthyl mittelst Natrium nicht.

Leider hat es uns bis jetzt noch nicht gelingen wollen, die zur Steigerung der Ausbeute an dem interessanten Reduktionsprodukte des starren Dichlorpropionitrils erforderlichen Bedingungen zu ermitteln. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem wir wiederum etwa 100 Grm. des starren Nitrils in Arbeit nahmen, und der sauren Flüssigkeit direct, ohne vorherige Entfernung des Zinks, das Reactionsprodukt durch Aether entzogen, wurde ungefähr dieselbe Menge von Cyanurtriäthyl wie bei dem ersten Versuche erhalten, in beiden Fällen also beiläufig nur der dritte Theil der berechneten Ausbeute. Wir bemerken, dass schon kurze Zeit nach dem Verlauf der ersten stürmischen Reaction — siehe oben — die Flüssigkeit keinen durch Wasser fällbaren Körper, also kein unverändertes starres Dichlorpropionitril mehr enthielt, in diesem Stadium gab sie aber an Aether einen noch chlorhaltigen nicht erstarrenden Körper ab, Beweis dafür, dass die Reduktion noch keine vollständige sein konnte. Diese offenbaren Zwischenprodukte zu isoliren, ist uns noch nicht geglückt. Ebenso wenig wissen wir, in welche Verbindung oder Verbindungen der Antheil des starren Substitutes, welcher bei der Reaction sich nicht in Gestalt von Cyanurtriäthyl ergiebt, übergeführt wird. In Anbetracht der schon erörterten Thatsache, dass das Cyanuräthyl durch Salzsäure in Ammoniak und Propionsäure übergeführt wird, erscheint es möglich, dass ein Theil der Cyanurverbindung bei dem Processe eine ähnliche oder gleiche Zersetzung erfährt, und dass sich daraus die geringe Ausbeute erklärt. Doch haben wir bisher vergeblich nach Propionsäure unter den Produkten gesucht; flüchtige Basen scheinen mit dem Wasserstoff während der Reaction nicht zu entweichen.

b) Ueberführung des starren Dichlorpropionitrils in eine Base von der Formel $C_9H_{16}N_2$.

Wir erhielten diese Verbindung, die wahrscheinlich ein Produkt einer weiter gehenden Reduction des starren Dichlorpropionitrils darstellt, zum ersten Male bei der Einwirkung von Zink auf eine mit Alkohol und Wasser verdünnte

Lösung des Substituts in Eisessig, indem wir im übrigen wie bei dem zuerst beschriebenen Versuche operirten, d. h. nach Beendigung der Reaction, schliesslich durch Erwärmen der essigsauren Flüssigkeit mit den Zinkgranalien, mit Natriumcarbonat fällten, das Filtrat wiederholt mit Aether ausschüttelten und den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung, eine anfangs ölige, bald erstarrende, nur wenig gefärbte Masse nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier entweder durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther oder durch fractionirte Destillation, wobei wir das zwischen 270° und 275° Uebergehende für sich auffingen, reinigten. Der letzte Weg führte hier wie bei dem Cyanurtriäthyl am schnellsten zum Ziele. Es scheint die Verbindung, die wir wiederholt erhielten, immer dann zu entstehen, wenn bei der Reaction eine reichlichere Menge von Essigsäure vorhanden ist, was der Annahme, dass sie das Produkt einer weitergehenden Reduction des starren Dichlorsubstitutes darstellt, durchaus entspricht. Mit dieser Annahme steht ferner die Thatsache im Einklange, dass bei der Reaction Ammonsalz entsteht.

Die Ausbeute bleibt auch hier weit hinter der Berechnung zurück; sie betrug ungefähr 33% der theoretischen.

I. 0,2444 Grm. der Verbindung gaben 0,6380 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1740 Grm. = 71,19% Kohlenstoff und 0,2283 Grm. Wasser, entsprechend 0,02537 Grm. = 10,4% Wasserstoff.

II. 0,1162 Grm. derselben gaben bei 756 Mm. B. und 16° 18,8 Ccm. = 0,02180216 Grm. = 18,7% Stickstoff.

Aus diesen Daten ergiebt sich als empirische Formel für die Verbindung $C_9H_{16}N_2$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C_9	= 108 = 71,1	71,19	—
H_{16}	= 16 = 10,05	10,4	—
N_2	= 28 = 18,4	—	18,7
	152		

Was die Eigenschaften dieser Verbindung anbelangt, die aus der zunächst sich bildenden Cyanurverbindung nach Gleichung:

$$C_9H_{15}N_3 + 4H = C_9H_{16}N_2 + NH_3$$

entstehen könnte, so krystallisirt dieselbe aus Petroleumäther in seide- bis atlasglänzenden wawellitartig gruppirten, langen, dünnen Nadeln oder durchscheinenden Tafeln, welche, nach den Symmetrieverhältnissen zu schliessen, dem schief rhombischen System angehören, auf den Tafelflächen Perlmutterglanz, auf den anderen Glasglanz zeigen, keinen Geruch besitzen, intensiv bitter schmecken, bei 111° schmelzen und bei etwa 273° ohne Zersetzung destilliren. Die Dämpfe reizen ungewöhnlich stark zum Husten. Mit den Wasserdämpfen lässt sich die Verbindung nicht verflüchtigen; sie ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, weniger in Petroleumäther, noch weniger in Wasser löslich.[1]) Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, und in der That stellt die Verbindung eine einsäurige Base dar, welche z. B. mit Salzsäure sich zu einem beständigen Salze vereinigt, das mit Chlorplatin ein Doppelsalz eingeht.

Das salzsaure Salz wurde durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Abdampfen in gelinder Wärme dargestellt. Es entstehen gut ausgebildete, farblose, schwach glasglänzende, prismatische Nadeln, die sehr leicht in Alkohol und in Wasser löslich waren, auch etwas in Aether sich zu lösen schienen, und bitter schmeckten.

0,1790 Grm. der bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Verbindung gaben 0,1361 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0337 Grm. = 18,82% Chlor.

Die Formel $C_9H_{16}N_2$, HCl verlangt 18,83% Chlor.

Chloroplatinat. Dieses fällt in gelben Flocken auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Platinchlorid zu einer nicht zu verdünnten Lösung des salzsauren Salzes der Base. Der Niederschlag löst sich ziemlich leicht in siedendem Weingeist und auch in Wasser und krystallisirt aus einer dieser Lösungen in Form kleiner orangegelber, abgerundeter und doppeltbrechender Körner.

---

[1]) Bei Winterkälte kann man die Verbindung auch leicht aus ganz verdünntem Alkohol in Krystallen erhalten.

0,5764 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1578 Grm. = 27,39 % Platin.

0,2722 Grm. des gleichen aus Base einer anderen Darstellung erhaltenen Salzes gaben 0,0741 Grm. = 27,2 % Platin.

Der Formel $(C_9H_{16}N_2, HCl)_2PtCl_4$ entsprechen 27,5 % Platin.

Silbersalz. Wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes der Base nach dem Zusatz von Silbernitrat mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich ein weisser, flockiger, in Ammoniak schwer, leicht in Salpetersäure löslicher Niederschlag aus.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Silberverbindung aus Base verschiedener Darstellung gaben folgende Resultate.

0,0975 Grm. lieferten 0,0394 Grm. = 40,4 % Silber.
0,0615 Grm. lieferten 0,0248 Grm. = 40,3 % Silber.
0,1306 Grm. lieferten 0,0523 Grm. = 40,05 % Silber.

Berechnet für $C_9H_{15}AgN_2 + \frac{1}{2}H_2O$ = 40,29 % Silber.

Zu einer vollständigen Analyse gebrach es leider an Material.[1])

Weitere Mittheilungen über das Cyanurtriäthyl, wie auch die zuletzt beschriebene Base, behalten wir uns vor.[2]) Bei dieser Gelegenheit wollen wir nur noch bemerken, dass die Lösung die Imidbase in schwefelsäurehaltigem Wasser

---

[1]) Vielleicht ist diese Verbindung aus der Base durch Eintritt eines At. Silber an Stelle von Wasserstoff entstanden; dies würde dafür sprechen, dass die Base ein Imidradical enthält. Vielleicht ist jene aber ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $(C_9H_{16}N_2)_2(AgNO_3)_3$, welches 39,8 % Ag enthält. (Die Verbindung $C_9H_{15}AgN_2$ enthält 41,7 % Ag).

[2]) Bisher haben wir bei unseren Versuchen immer nur den einen oder anderen dieser Körper erhalten. Sollten bei veränderten Versuchsbedingungen etwa beide neben einander entstehen, so würde deren Trennung muthmasslich eine sehr einfache Aufgabe sein. Da die eine Verbindung einen ausgeprägten basischen Charakter besitzt und ihr Acetat wohl nicht aus essigsaurer Lösung in Aether eingehen wird, so könnte man der sauren Lösung zunächst das Triäthylcyanur durch Aether entziehen und dann nach dem Uebersättigen mit kohlensaurem Natrium die Base in Aether überführen.

mit Quecksilberchlorid und einer Reihe anderer allgemeiner Alkaloïdreagentien (z. B. Jodlösung, Nessler's Reagens, Kaliumwismuthjodid) Niederschläge giebt.

VI. Krystallographisches über das starre α-Dichlorpropionitril.

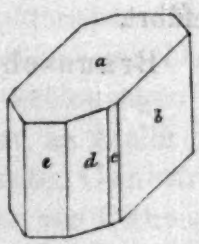
Mit der Untersuchung der krystallographischen Eigenthümlichkeiten des Chlorsubstitutes des Cyanurtriäthyls hat sich schon vor längerer Zeit auf die Anregung des Einen von uns im Laboratorium des Hrn. Prof. Groth Hr. Shadwell und später auch Hr. Kahlbaum gelegentlich seiner interessanten Beobachtungen über die spontane Bildung der Verbindung aus dem flüssigen Substitute beschäftigt. Es mögen schliesslich die Resultate dieser Untersuchungen hier einen Platz finden.

Die Verbindung stellt klinorhombische (monosymmetrische) Säulen von verschiedenem Habitus dar.

1. Die aus dem flüssigen Nitrile ausgeschiedenen Krystalle waren mehr säulenförmig und schlank.

2. Die aus sehr verdünnten Lösungen erhaltenen Krystalle bestanden aus eigenthümlich tafelförmig gebildeten Platten.

3. Die aus Aether oder Alkohol ausgeschiedenen, auf welche sich die Messungen des Hrn. Kahlbaum beziehen, waren dick säulenförmig (vergl. Fig.) oder durch Vorherrschen von ($\infty P\infty$) mehr tafelförmig ausgebildet und von starkem Glasganze. Die kleine auf der Figur angegebene Fläche *c* (∞Pn) konnte nur an einem der gemessenen Krystalle aufgefunden werden.



Messungen.

	Kahlbaum:	Shadwell:	Berechn.:
(001) OP : (100) $\infty P\bar{\infty}$	104° 35′	104° 28′	—
(001) OP : (010) $\infty P\bar{n}$	90° —	—	—
(010) $\infty P\dot{\infty}$: (110) ∞P	121° 2′	121° 21′	—

	Kahlbaum:	Shadwell:	Berechn.:
(100) $\infty P\bar{\infty}$: (110) ∞P	148° 45′	—	—
(010) $\infty P\bar{\infty}$: $\infty P\bar{n}$	170° 17′	—	—
(010) $\infty P\bar{\infty}$: ($\bar{1}11$) P	—	115° 17′	—
(010) $\infty P\bar{\infty}$: (111) −P	—	110° 7′	—
(010) $\infty P\bar{\infty}$: (021) $2P\bar{\infty}$	—	137° 57½′	137° 53′

Axenverhältniss.

Nach Shadwell's Messung $a:b = 0{,}6291:1$
„ Kahlbaum's „ $a:b = 0{,}6266:1$
„ Shadwell's „ $b:c = 1:0{,}5710.$

Axenschiefe s nach Shadwell 75° 32′, nach Kahlbaum 75° 25′.

Shadwell giebt ausserdem an:

Spaltbarkeit nach (001) OP.
Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Nachschrift.

Wir glauben jetzt einer Methode auf der Spur zu sein, die eine weit bessere, vielleicht annähernd quantitative Ausbeute an Cyanurtriäthyl aus dem starren Substitute ergiebt; diese beruht darauf, dass man Zinkstaub, ohne jeden weiteren Zusatz auf die alkoholische Lösung des Dichlorpropionitrils bei Wasserbadwärme einwirken lässt. Einige, allerdings nur mit kleinen Mengen von Material angestellte Orientirungsversuche haben zu sehr ermuthigenden Resultaten geführt.

Braunschweig, im Juni 1887.

Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper;

von

W. Hentschel.

I. Abhandlung.

Von den sieben denkbaren Chlorderivaten des Ameisensäuremethyläthers sind nach den vorliegenden Angaben nur drei bekannt; am genauesten der als chlorameisensaures Methyl bezeichnete Körper vom Siedep. 71,4°, während über den isomeren Ameisensäurechlormethyläther vom Siedep. 100°, durch unvollkommenes Chloriren von ameisensaurem Methyl entstanden, nur eine unbestimmte Angabe von L. Henry vorliegt; endlich findet sich eine Reihe von Angaben über ein vermeintliches Perchlormethylformiat in einer von Cahours in den 40er Jahren veröffentlichten Abhandlung; nach diesem Forscher soll dasselbe beim erschöpfenden Chloriren von ameisensaurem Methyl im Sonnenlicht entstehen und den Siedep. 180°—185° besitzen. Ein weiteres Studium dieser Körpergruppe scheint mir wegen des elementaren Charakters der einschlagenden Verhältnisse geboten. Ich habe zunächst die Chlorirung von chlorameisensaurem Methyl verfolgt und bin hierbei zu drei scharf charakterisirten Verbindungen gelangt, von denen zwei aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Rahmen der Ameisensäureverbindungen in engerem Sinne heraustreten, die dritte aber an Stelle der bisher als Perchlorameisensäureäther bezeichneten Cahours'schen Verbindung zu setzen ist, während der von Cahours erhaltene Körper voraussichtlich eine andere, bislang noch unbekannte Stellung einnimmt.

Ueber die Chlorirung von Chlorameisensäureäther findet sich übrigens eine neuere ungenaue Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin; nach einem dieser Gesellschaft ertheilten Patent werden „über 120° siedende Flüssigkeiten, die beim Behandeln von ameisen-

saurem Methyläther, resp. Chlorameisensäuremethyläther mit Chlor entstehen, zur Darstellung eines Anilinfarbstoffes benutzt"[1]), was der Vollständigkeit halber hier angeführt sein möge. Ich habe gefunden, dass sich chlorameisensaures Methyl ziemlich unthätig gegen Chlor verhält, so lange die Einwirkung im zerstreuten Tageslicht erfolgt; selbst beim Kochen in einem Strom trocknen Chlors tritt hierbei keine rasche Entfärbung der durch Chlor angefärbten Flüssigkeit ein; nach stundenlangem Einwirken von überschüssigem Chlor bleibt der grösste Theil des Chlorameisensäureäthers unverändert, während allerdings ein Theil desselben in höher siedendes Oel übergeführt ist. Viel lebhafter verläuft die Chlorirung im directen Sonnenlicht; hierbei geräth der Aether nach ganz kurzer Zeit in lebhaftes Sieden, und es wird auch ein verhältnissmässig starker Chlorstrom vollständig verschluckt. Setzt man die Chlorirung so lange fort, bis ein Strom überschüssigen Chlors aus dem vorgelegten Rückflusskühler entweicht, und die Flüssigkeit in der Retorte sich abgekühlt hat, so geht beim nachherigen Destilliren fast das gesammte Produkt innerhalb 127,5°—128° (corr.) über, und es verbleibt im Siedegefäss nur ein geringer, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Rückstand.[2]) Hat man mit Unterbrechungen oder nur langsam chlorirt, so schadet zum Schluss langsames Aufkochen während des Chlorirens durchaus nicht, dasselbe ist vielmehr zu empfehlen.

Perchlorameisensäuremethyläther.

Die gewonnene Flüssigkeit unterscheidet sich dem Ansehen nach kaum von Chlorameisensäureäther, ist aber von erstickender und die Schleimhäute entzündender Wirkung, ohne in bemerkenswerther Weise die Thränendrüsen zu reizen, wie die Muttersubstanz; ihr spec. Gew. betrug bei 14° 1,6525.

Analytische Bestimmungen:

1. 0,1108 Grm. Substanz gaben, mit Kalk geglüht, eine Fällung von 0,3225 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0797 Grm. oder 71,99% Cl.

[1]) Ber. 1884, S. 623, Patentbericht.

[2]) Derselbe ist vielleicht auf Spuren Methylcarbonat im gebrauchten Chlorameisensäureäther, Siedep. 70°—72°, zurückzuführen.

2. 0,6094 Grm. Substanz verbrannten über chromsaurem Blei zu 0,0155 Grm. Wasser und 0,2722 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0017 Grm. oder 0,28% Wasserstoff und 0,0742 Grm. oder 12,18% Kohlenstoff.

Diese Ziffern stehen in Uebereinstimmung mit der procentischen Zusammensetzung des Phosgengases, wie die Gegenüberstellung zeigt:

Berechnet:	Gefunden:
C = 12,12%	12,18
O = 16,17 „	(15,55)
Cl_2 = 71,71 „	71,99
H = —	0,28
100,00%	100,00

Dabei unterliegt es im Hinblick auf die Darstellungsweise des Körpers keinem Zweifel, dass man es mit einer Substanz von dem doppelten Molekulargewicht des Phosgengases, mit dem Perchlorameisensäuremethyläther, zu thun hat; diese Auffassung erfährt durch Dampfdichtebestimmungen ihre Bestätigung.

Es verdrängten, im Anilindampfbad nach V. Meyer erhitzt, 0,1361 Grm. Substanz 17,9 Ccm. Luft (bei 20° und 753 Mm. B. gemessen).

Hieraus berechnet sich $D = 6{,}636$ und $D/H = 94{,}3$. Für $C_2O_2Cl_4$ berechnet sich $D/H = 99$.

Die etwas zu geringe Dichte findet ihre Erklärung darin, dass sich der Dampf bei fortgesetztem Erhitzen ausdehnt, was auf einen Zerfall desselben hindeutet; rasch und glatt erfolgt diese Zersetzung bei der Siedehitze von kohlensaurem Diphenyläther (Siedep. 305°); dieser Wärme im V. Meyer'schen Dampfdichteapparat ausgesetzt, verdrängten 0,1191 Grm. Substanz 28,2 Ccm. Luft bei 20° und 755,5 Mm. B., woraus sich $D = 3{,}625$ und $D/H = 52{,}3$ berechnen.

Es war zu bemerken, dass der bei raschem Verdampfen anfänglich verdrängte Luftraum sich im Laufe einer Viertelstunde dem Umfange nach verdoppelte, und dass derselbe erst nach dieser Zeit den oben verzeichneten Werth erlangt hatte; es tritt also auch bei der Ueberhitzung des Dampfes von Perchlorameisensäureäther auf über 300° nur eine allmähliche Zersetzung desselben in zwei Moleküle Chlorkohlen-

oxyd ein; für $COCl_2$ berechnet sich $D/H = 49$; nach dem Erkalten war die V. Meyer'sche Röhre trocken und theilweise mit Phosgengas gefüllt.

Wenn sonach kein Zweifel über die Art der beim erschöpfenden Chloriren von Chlorameisensäureäther entstehenden Substanz obwalten kann, so liegt in dem Vorstehenden ein Widerspruch gegen die Beobachtungen von Cahours, welcher für seinen aus ameisensaurem Methyl dargestellten Perchloräther den Siedepunkt $180^0 - 185^0$ festgestellt hat; beim Erhitzen auf 320^0—350^0 zerfiel der von Cahours beschriebene Körper ebenfalls in Chlorkohlenoxyd; die endgültige Lösung dieses Widerspruchs wird sich erst durch Wiederholung der Cahours'schen Arbeit geben lassen, ich darf indes schon jetzt die Vermuthung aussprechen, dass der von Cahours dargestellte Körper in Beziehung zu den weiter unten beschriebenen Verbindungen (von der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_5O_4$ und $C_8H_9Cl_7O_8$) steht. Es dürfte übrigens allen Lesern jener Arbeit aufgefallen sein, dass die Bildung von Trichloracetamid aus Perchlorameisensäureäther und Ammoniak, welche Cahours annimmt, unbegreiflich ist, und ein Zweifel an der Natur jener Verbindung dürfte sonach immer bestanden haben; um so auffallender ist es, dass bis heute Niemand dieser Frage näher getreten ist.

Da die Dampfdichtebestimmungen den Hinweis lieferten, dass der Dampf von Perchlorameisensäureäther schon bei verhältnissmässig geringer Ueberhitzung langsam in Chlorkohlenoxyd zerfällt, so habe ich noch versucht, ob dieser Zerfall nicht schon beim Kochen erfolgt; und in der That stösst am Rückflusskühler siedender Perchlorameisensäureäther fortgesetzt einen Strom von Chlorkohlenoxyd aus; dasselbe wurde in Alkohol aufgefangen und als Chlorameisensäureäther nachgewiesen.

Aus diesem leichten Zerfall konnte geschlossen werden, dass der Perchlorameisensäuremethyläther in seinem Verhalten Aehnlichkeit mit Chlorkohlenoxyd zeigen würde; zur Bestätigung dieser Voraussetzung führe ich das Ergebniss einiger vorläufiger Versuche an.

Ich hatte früher festgestellt, dass erhitztes, trocknes,

essigsaures Natron von Phosgengas in Kochsalz, Kohlensäure und Acetanhydrid gespalten wird; dasselbe bewirkt Perchlorameisensäureäther. Beim Auftropfen desselben auf das in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte befindliche trockne Salz (1 Mol. Aether zu 4 Mol. Salz) tritt eine heftige Wechselwirkung ein, und es lässt sich von dem Krystallkuchen ein chlorfreies Oel vom Siedep. 137,5° bis 138,5° (corr.) abdestilliren, welches das Verhalten von reinem Acetanhydrid zeigt. (Um den widerwärtigen Geruch zu vermeiden, welchen mit Phosgengas getränkte Acetanhydriddämpfe besitzen, empfiehlt es sich, einen kleinen Ueberschuss von Acetat anzuwenden.[1])

Bei der ausgesprochenen Neigung des Phosgengases, Säurechlorid mit Wasser oder dessen Elementen Kohlensäure und Salzsäure zu bilden, kann auch die lebhafte condensirende Wirkung, welche der Perchlorameisensäureäther in manchen Fällen besitzt, nicht Wunder nehmen; Dimethylanilin und Bittermandelöl erstarren, mit unserer Verbindung nur wenige Augenblicke auf dem Wasserbade verweilend, zu der bekannten grünen Farbbase. Ueber die Zusammensetzung des sehr ergiebigen violetten Farbstoffes, welcher beim Erhitzen von Perchlorameisensäureäther mit Dimethylanilin fast augenblicklich entsteht, (also der in dem Eingangs erwähnten Patent angeführte Farbstoff) ist noch nichts bekannt geworden; da dieser Process, soweit meine Einsicht reicht, ziemlich vereinzelt steht, so wäre eine nähere Kenntniss desselben sehr erwünscht.

Zur weiteren Charakterisirung des Perchlorameisensäureäthers habe ich noch seine Einwirkung auf Alkohol untersucht. Der Cahours'sche Körper gab hierbei Chlorameisensäureäther; die vorliegende Substanz zeigte ein abweichendes Verhalten: mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol am Rückflusskühler vorsichtig zusammengebracht, bildet dieselbe

[1]) Beim Eintropfen von Perchlorameisensäuremethyläther in eine mit trocknem ameisensaurem Kalium beschickte Retorte entweicht ein aus gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehendes Gasgemenge; dieselbe Gasentwicklung tritt ein, wenn mit Aether überschichtetes ameisensaures Kalium mit jenem Chloräther übergossen wird.

unter äusserst lebhafter Wechselwirkung ein hoch siedendes Oel, welches nach dem Ausfällen, Waschen und Trocknen einen weniger unangenehmen, im Vergleich mit der Muttersubstanz mehr ätherischen, wenn auch keineswegs angenehmen Geruch zeigt. Dasselbe siedet bei 163°—164°, wobei Phosgengas auftritt, und theilweise Zersetzung erfolgt, was auch in dem Chlorgehalt der destillirten Verbindung seinen Ausdruck findet. Ich fand in einem Falle 52,29% Chlor, bei einer anderen Darstellung 47,1% Chlor, während sich für die Verbindung $CO.OCH_3.OCCl_3$ — 55,03% Chlor berechnen. Der längere Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhaltene Körper zeigte nachher einen beträchtlichen Gehalt an Chlorameisensäureäther bei entsprechend herabgedrücktem Siedepunkt. Diese durch die Gleichung $CO.OCH_3.OCCl_3 = COCl_2 + Cl.COOCH_3$ zum Ausdruck gelangende Zersetzung findet auch durch die Dichte des überhitzten Dampfes ihre Bestätigung; etwas über 300° beträgt dieselbe 3,18, waraus sich die auf Wasserstoff bezogene Dichte 45,9 ergiebt. Die Dampfdichte eines Gemenges gleicher Moleküle $COCl_2$ und $Cl.COOCH_3$ berechnet sich auf 47 für H = 1.

Verbindung $C_4H_3Cl_5O_4$.

Unterbricht man die im Sonnenlicht verlaufende Chlorirung des chlorameisensauren Methyls in der Zeit, wo dieselbe noch im vollsten Gange ist, so gelingt es, durch fortgesetztes Fractioniren eine wohl charakterisirte Verbindung aus dem Chlorirungsprodukt abzuscheiden, welche, durch Zusammentreten zweier Ameisensäurereste entstanden, die obige Zusammensetzung hat, deren nähere Deutung mir aber zur Zeit noch nicht möglich ist. Der Körper siedet unzersetzt bei 108°—109° (corr.) und bildet ein von Chlorameisensäureäther und dem vorher beschriebenen Chlorirungsprodukte dem Ansehen nach nicht zu unterscheidendes Oel, dessen Dämpfe eine womöglich noch widerwärtigere Wirkung auf die Schleimhäute ausüben, als die des Perchlorameisensäureäthers; ein unbeabsichtigtes augenblickliches Einathmen dieser Dämpfe führte eine heftige Lungen- und Augenentzündung herbei.

Bei 27° hatte das Oel das spec. Gew. 1,4741 gegen Wasser von gleichem Wärmegrad, bei 14° des spec. Gew. 1,4786. (Diese letztere Bestimmung verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. H. Gutzeit; sie ist mit Hülfe der Mohr'schen Wage ausgeführt worden, ebenso auch die oben für Perchlorameisensäureäther angegebene.)

Analytische Bestimmungen:

1. 0,2905 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk eine Chlorsilberfällung von 0,7134 Grm., entsprechend 0,1764 Grm. oder 60,75 % Cl.

2. 0,2995 Grm. Substanz entsprachen 0,7361 Grm. AgCl, woraus sich ein Chlorgehalt von 0,1821 Grm. oder 60,8 % berechnet.

Unter Anwendung von chromsaurem Blei mit Sorgfalt ausgeführte Verbrennungen mit Substanz verschiedener Darstellung ergaben Folgendes:

3. 0,2133 Grm. Substanz entsprachen 0,1270 Grm. Kohlensäure und 0,0281 Grm. Wasser, oder 0,0346 Grm. C und 0,0031 Grm. H, oder 16,24 % Kohlenstoff und 1,46 % Wasserstoff.

4. 0,2349 Grm. Substanz gaben 0,0310 Grm. Wasser und 0,1410 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,00334 Grm. oder 1,42 % Wasserstoff und 0,0412 Grm. oder 16,37 % Kohlenstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung $C_4H_3Cl_5O_4$.

Berechnet	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
$C_4 = 16,46$	—	—	16,24	16,37
$H_3 = 1,03$	—	—	1,46	1,42
$Cl_5 = 60,68$	60,75	60,8	—	—

Die mit Aether mischbare, auf Alkohol lebhaft einwirkende Substanz sinkt in Wasser als schweres Oel zu Boden, löst sich aber nach kurzem Erwärmen klar auf, wobei ein ergiebiger Gasstrom entweicht. Neben einer Chlorwasserstofflösung bleibt eine Formaldehydmenge zurück, welche einem Viertel des Kohlenstoffs der angewendeten Substanzmenge entspricht. Hierbei habe ich die folgenden Bestimmungen ausgeführt, welche in ihrer Gesammtheit die obige Formel bestätigen.

1, 0,2918 Grm. Substanz gaben nach vorsichtigem Lösen in Wasser eine Chlorsilberfällung von 0,6753 Grm., entsprechend 0,167 Grm. oder 57,3 % Chlor; der Chlorgehalt der Substanz war auf 60,87 % festgestellt worden.

2. 0,2044 Grm. Substanz machten beim Lösen in Wasser 18,5 Ccm.

Kohlenoxyd, bei 14° und 753,4 Mm. B. gemessen, frei, entsprechend 0,0215 Grm. oder 10% CO und 0,00921 Grm. oder 4,56% C.

Dieselbe Zersetzung findet bei Anwendung von verdünnter Natronlauge an Stelle von Wasser statt.

3. 0,5127 Grm. Substanz entbanden in diesem Falle 46,3 Ccm. Kohlenoxyd, bei 14,8° und 754 Mm. B. gemessen, entsprechend 0,0536 Grm. oder 10,4% CO oder 4,53% C.

4. 0,2211 Grm. Substanz entwickelten bei ihrer Lösung in Wasser 0,0718 Grm. Kohlensäure (im Liebig'schen Kaliapparat unter Verdrängung mit kohlensäurefreier Luft aufgefangen und gewogen), entsprechend 0,0195 Grm. oder 8,85% C.

5. 0,4813 Grm. Substanz ebenso 0,1573 Grm. CO_2, entsprechend 0,043 Grm. oder 8,97% C.

Da sich das Gewicht von C_2 zu $C_4H_3Cl_5O_4$, wie 8,2 zu 100 stellt, so folgt aus diesen Bestimmungen, dass das Auflösen der Substanz in Wasser die Abscheidung von 1 Atom C in Gestalt von CO, von zwei weiteren Kohlenstoffatomen als Kohlensäure zur Folge hat. Das letzte Kohlenstoffatom lässt sich ohne Schwierigkeit in der Lösung nachweisen.

5 Grm. Substanz mit 5,9 Grm. Pottasche und 50 Grm. Wasser durch schwaches Erwärmen gelöst (die obige Alkalimenge reicht zur Sättigung der abzuspaltenden Chlorwasserstoffsäure aus), geben beim Verdampfen ein sauer riechendes Destillat, welches nach dem Versetzen mit ammoniakalischer Silberlösung fast augenblicklich schwarze Silbermassen und nach einiger Zeit einen glänzenden Silberspiegel abscheidet. Ich habe diese Substanz anfänglich für Ameisensäure gehalten (durch die saure Reaction getäuscht) und glaubte zur Erklärung des Auftretens derselben an meinen Analysen zweifeln zu sollen; indessen musste schon die in der Kälte erfolgende überaus lebhafte Reduction der Silberlösung, bei welcher stets eine prächtige Spiegelbildung auftritt, die Meinung veranlassen, dass man es mit Formaldehyd zu thun hat. Michael hat bei $^1/_2$—1 stündigem Erhitzen von Chlormethylacetat mit Wasser auf 100° Formaldehyd erhalten, (auch die gewöhnlichen gechlorten Dimethyläther geben mit Wasser polymeres Formaldehyd) und der vorliegende Fall ist ein ähnlicher, da in unserem Ausgangskörper zweifellos ebenfalls Chlormethoxylgruppen enthalten sind. Bei erneuter Untersuchung des Vorganges konnte denn in der That mit

aller Sicherheit das Auftreteten von Formaldehyd nachgewiesen werden. Dasselbe wurde nach der oben angegebenen Methode von Salzsäure befreit, und da es noch immer schwach saure Reaction zeigte, mit einer Spur Pottasche neutralisirt und neuerdings destillirt. Das neutrale Destillat, welches auch beim Stehen nicht mehr sauer wird, giebt, mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne verdampft, eine reichliche Ausscheidung salmiakähnlicher Krystalle, welche das charakteristische Verhalten von Hexamethylentetramin zeigen, mit Silberlösung die in heissem Wasser lösliche Fällung, und mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein hellgelbes Platindoppelsalz geben.

0,2142 Grm. dieser Platinverbindung hinterliessen einen Glührückstand von 0,0590 Grm., entsprechend 27,5% Pt; für

$$(C_6H_{12}N_4HCl)_2PtCl_4 . 4H_2O$$

berechnen sich 26,8% Pt.

Es ist ein bemerkenswerthes Ergebniss, dass man durch Chlorirung von Chlorameisensäureäther und Umsetzung des Produktes mit Wasser zu einem chlorfreien Derivat der Ameisensäure gelangen kann (bekanntlich hat Geuther Chlorameisensäureäther durch Natriumamalgam in Ameisensäure übergeführt).

Es ist noch zu bemerken, dass die Zersetzung des Körpers $C_4H_3Cl_5O_4$ mit Wasser sichtlich in zwei Abschnitten verläuft. Beim Erwärmen mit viel Wasser stellt sich zunächst eine klare Lösung ein, welche unter Schäumen Gas entwickelt; vielleicht geht zunächst eine dem Chlorid $C_4H_3Cl_5O_4$ entsprechende Säure in Lösung. Auch ist es aufgefallen, dass die durch Feuchtigkeit getrübte Substanz bei tagelangem Stehen, ja selbst beim Destilliren sich nicht wieder aufklärt, was doch bei der Verwandtschaft derselben zu Wasser zu erwarten wäre, eine Erscheinung, die vielleicht auf eine grössere Widerstandsfähigkeit des Oeles gegen die mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Wassertröpfchen deutet. In der That schien es mir, als ob die Substanz sich mit Salzsäure weniger leicht umsetzt, als mit Wasser.

Die Aussicht, dass das hohe Molekulargewicht der Substanz auch in der Dampfdichte seinen Ausdruck finden

würde, hat sich nicht bestätigt; der Dampf unserer Substanz verhält sich vielmehr genau so, als ob er von einer Substanz stammte, die ein halb so grosses Molekulargewicht besitzt, als die Verbindung $C_4H_3Cl_5O_4$, gleichgültig, ob die Dampfdichte bei höherer oder niederer Temperatur genommen wird.

Die Bestimmungen wurden im V. Meyer'schen Apparat der Reihe nach im Dampf von Amylalkohol, Anilin und kohlensaurem Diphenyläther ausgeführt.

1. Amylalkohol, Siedep. 130°—132°: für 0,0925 Grm. Substanz wurde ein Luftraum von 16,1 Ccm. bei 20,5° und 753 Mm. B. gemessen, entsprechend $D = 4{,}95$ und $D/H = 71{,}6$.

2. Anilinöl, Siedep. 182°: 0,1165 Grm. Substanz entsprachen einem Luftraum von 19,6 Ccm. bei 20,8° und 752,7 Mm. B., entsprechend $D = 5{,}14$ u. $D/H = 74{,}2$. 0,1453 Grm. Substanz entsprachen einem Luftraum von 24,15 Ccm. bei 20° u. 752,3 Mm. B, entsprechend $D = 5{,}18$ u. $D/H = 74{,}8$.

3. Kohlensaurer Diphenyläther, Siedep. 305°: 0,1139 Grm. Substanz verdrängten einen Luftraum von 20,7 Ccm., was unter Berücksichtigung von $t = 20°$ u. B. = 755,5 Mm. entspricht: $D = 4{,}72$, $D/H = 68{,}1$.

Das Ergebniss der ersten Bestimmung deutet auf eine Unregelmässigkeit der Ausführung, die Dichte bleibt hier offenbar hinter der wirklichen zurück; bei der über 300° ausgeführten Bestimmung machte sich nach dem raschen Verdampfen ein weiterer Nachschub von Luftblasen bemerkbar, was auf eine Zersetzung des überhitzten Dampfes deutet. Das Molekulargewicht, $C_4H_3Cl_5O_4$, beträgt 292,5, der vierte Theil davon 73 bildet die Mitte, um welche sich die obigen Werthe von D/H bewegen; es ist möglich, dass die verdampfte Substanz Chlorwasserstoff oder Chlorkohlenoxyd abgespalten enthält, im ersteren Falle käme man zu der Verbindung $C_2H_2Cl_4O_4$, im letzteren zu $C_3H_3Cl_3O_3$. Beim Durchleiten der Dämpfe des Körpers durch eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhre tritt eine tiefgreifende Zersetzung ein; es trat viel Phosgen auf, zugleich machte sich das durch seinen kampherähnlichen Geruch und seine Krystallisation aus Aetheralkohol ausgezeichnete Perchloräthan bemerkbar, während sich die Innenwandung der Röhre mit einer schmierig kohligen Masse bekleidete.

Ich hoffe noch Gelegenheit zu finden, das genauere

Verhalten der Verbindung zu studiren, sobald ich die Reihe der Substanzen, welche beim Chloriren von Chlorameisensäure und Ameisensäureäther entstehen, vervollständigt haben werde. Augenblicklich kann ich zur Charakterisirung der ersteren nur noch über ihr Verhalten gegen Alkohol berichten. Diese Einwirkung geht so lebhaft von Statten, dass beim Eintragen von Alkohol in das Chlorid Vorsicht geboten ist. Die nach dem Erkalten der alkoholischen Lösungen auf Zusatz von Wasser entstehenden Fällungen sind je nach den näheren Umständen der vorhergegangenen Reaction wechselnder Natur. Für die Methyloxydverbindung fand ich den Siedepunkt bei etwa 143° und folgende Werthe für den Chlorgehalt: 36,02%, 42,16%, 38,56%, 33,05%, 34,33% Cl, je nachdem das Chlorid längere oder kürzere Zeit mit dem Alkohol in Berührung, je nachdem erwärmt oder abgekühlt worden war. — Die Aethyloxydverbindung siedet bei 156—158° (corr.)

0,2400 Grm. dieser Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk eine Fällung von 0,2894 Grm. AgCl, entsprechend 0,0715 Grm. oder 29,59% Cl; für die Methyloxydverbindung $C_4H_3Cl_3O_4(OCH_3)_2$ berechnen sich 37,83% Chlor, für die entsprechende Aethyloxydverbindung 34,41% Chlor.

Wenn demnach ohne Weiteres keine einheitliche Verbindung entsteht, so geht aus den Bestimmungen doch hervor, dass zwei von den fünf Chloratomen des Moleküls sich leichter durch Aethoxylgruppen vertreten lassen, als die übrigen. Man hat in denselben vielleicht die ursprünglich im Chlorameisensäureäther enthaltenen Chloratome zu erblicken.

Ich habe den Dampf der Aethoxylverbindung im V. Meyer'schen Apparat auf 305° überhitzt und festgestellt, dass er sich bei $^1/_4$stündigem Erhitzen ganz wesentlich, um das Mehrfache seines ursprünglichen Umfanges, ausdehnt. Ohne dass die Ausdehnung ihren Endpunkt erreicht hätte, betrug die Dampfdichte nach dieser Zeit nur noch 2,83.

0,1313 Grm. Substanz hatten einen Luftraum von 36,8 Ccm. bei 20° u. 755,5 Mm. B. eingenommen; hieraus berechnet sich $D/H = 40{,}82$.

Eine Zersetzung des Aethers nach der Gleichung:

$$C_4H_3Cl_3O_4(OC_2H_5)_2 = CO(OC_2H_5)_2 + 3CO + 3HCl$$

würde den siebenfachen Dampfumfang und eine auf Wasserstoff bezogene Dichte des Dampf-, resp. Gasgemisches von 22,25 geben, welche Dichte sich bei ausreichend lange fortgesetztem Erhitzen auf 300° wohl auch einstellen würde.

Ich habe auch bemerkt, dass bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_5O_4$ als Endkörper Diäthylcarbonat entsteht, indes werden hierbei auch chlorhaltige Zwischenkörper erhalten.

Hiermit sind die beim Chloriren von Chlorameisensäuremethyläther entstehenden Verbindungen nicht erschöpft. Es war bei dem Rectificiren der chlorirten Aetherpartieen zum Schluss öfter ein Steigen der Kochhitze auf 150° und mehr beobachtet worden. Wurden solche hochsiedende Flüssigkeiten bei Siedehitze erschöpfend chlorirt, so waren sie in Perchlormethylformiat, Siedep. 127,5°—128°, verwandelt; es folgte daraus, dass hier ein weiterer Zwischenkörper vorlag und die Untersuchung hat ergeben, dass demselben die empirische Zusammensetzung $C_8H_9Cl_7O_8$ zukommt, dass der Körper also weniger Chlor, als die vorher beschriebene Verbindung enthält und, da eine Substanz von der Zusammensetzung $Cl.COOCH_2Cl$ oder $Cl.COOCHCl_2$, die übrigens beide chlorreicher sind, als jene, bei der Chlorirung nicht nachgewiesen werden konnte, dass jener den Ausgangskörper der Reihe bildet. Der Verlauf der Chlorirung des Chlorameisensäureäthers findet demnach in folgenden Gleichungen Ausdruck:

1. $4Cl.COOCH_3 + 3Cl_2 = C_8H_9Cl_7O_8 + 3HCl.$
2. $C_8H_9Cl_7O_8 + 3Cl_2 = 2C_4H_3Cl_5O_4 + 3HCl.$
3. $C_4H_3Cl_5O_4 + 3Cl_2 = 2C_2Cl_4O_2 + 3HCl,$

welche die Regelmässigkeit erkennen lassen, dass jede neue Stufe aus der vorhergehenden durch Aufwendung dreier Chlormoleküle abzuleiten ist.

Die Gewinnung des hochsiedenden Ausgangskörpers erfolgt so, dass man den Chlorirungsprocess von Zeit zu Zeit unterbricht und die über 150° siedenden Antheile der Flüssigkeit ausschaltet. Bei öfterer Wiederholung dieses Verfahrens kann man auf eine reichliche Ausbeute gefasst sein. Man

fährt mit dem abwechselnden Chloriren und Durchsieden so lange fort, bis die Siedetemperatur des neuerdings chlorirten Produktes ohne Aufenthalt bis 107° steigt, bis also kein Chlorameisensäureäther übrig geblieben ist. In dieser Phase des Processes geht die grösste, wenn man es glücklich getroffen hat, die Gesammtmenge des Chlorirungsproduktes von 107°—108° über, zum Zeichen, dass der über 150° siedende Ausgangskörper unmittelbar aus Chlorameisensäureäther hervorgeht, und dass erst dann die Bildung von Perchlorameisensäureäther beginnt, wenn die Gesammtmasse die zweite Stufe der Chlorirung erreicht hat.

Das über 150° siedende Rohprodukt ging nach zweimaligem Destilliren zum grössten Theil zwischen 179,5° und 180,5° (corr.) über; man erhält eine farblose, schwerbewegliche Flüssigkeit von 1,5191 spec. Gew. und einem weniger unangenehmen Geruch, als ihn die oben beschriebenen Körper besitzen.

Analytische Bestimmungen:

1. 0,1811 Grm. Substanz gaben 0,6669 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,1649 Grm. und 51,8% Chlor. (Kalkmethode.)

2. 0,3185 Grm. Substanz gaben, in derselben Weise behandelt, 0,6669 Grm. AgCl, entsprechend 0,1649 Grm. oder 51,8% Chlor.

3. 0,2963 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen über chromsaurem Blei 0,2179 Grm. CO_2, entsprechend 0,0593 Grm. oder 20,04% Kohlenstoff und 0,059 Grm. H_2O, entsprechend 0,0065 Grm. oder 2,21% Wasserstoff. Endlich

4. 0,5021 Grm. Substanz gaben 0,3708 Grm. CO_2, entsprechend 0,1011 Grm. oder 20,14% Kohlenstoff und 0,0927 Grm. H_2O, entsprechend 0,0103 Grm. oder 2,05% Wasserstoff.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_8H_9Cl_2O_8$	I.	II.	III.	IV.
C = 19,94	20,04	20,14	—	—
H = 1,87	2,21	2,05	—	—
Cl = 51,61	—	—	51,88	51,80

Die Dampfdichte war anormal und zwar deutete sie auf einen unregelmässigen Zerfall des Dampfes; bei der Siedehitze des Anilinöls genommen, betrug dieselbe 6,35, $D/H = 91,75$.

0,1425 Grm. Subst. verdrängten 19,45 Ccm. Luft bei $t = 19°$ und B = 754 Mm.

Bei der Siedehitze des kohlensauren Diphenyläthers (305°) hatte der Dampf eine Dichte = 6,22, entsprechend $D/H = 89,81$.

0,1559 Grm. Substanz entsprachen 21,6 Ccm. Luft bei $t = 20°$ und B = 752,5 Mm.

Bei dieser Temperatur dehnt sich der Dampf indessen bei längere Zeit hindurch fortgesetztem Erhitzen stetig aus, so dass die Dichte desselben, welche sich aus dem nach 2 Stunden verdrängten Luftraum berechnet, nur noch 3,74 beträgt. Das Molekulargewicht unserer Substanz berechnet sich auf Grund der analytischen Bestimmungen auf 481,5.

Wie bei der vorher beschriebenen Substanz, so habe ich auch hier die Einwirkung auf Wasser mit einiger Sorgfalt untersucht und Folgendes festgestellt: Die Substanz zeigt gegen Wasser wie auch gegen verdünnte Alkalien eine ziemliche Widerstandsfähigkeit, und es bedarf zur klaren Lösung eines andauernden Kochens; es tritt viel Gas auf, welches, auf die angewendete Substanzmenge bezogen, erkennen lässt, dass sich 3 Atome Kohlenstoff der Substanz als Kohlensäure und reichlich ein Atom in Gestalt von Kohlenoxyd frei machen. Nimmt man an, dass alles Chlor sich als Salzsäure abspaltet, was zweifellos ist, so bliebe nur noch die Bildung von 4 Molekülen Formaldehyd nachzuweisen, um zu der folgenden Zersetzungsgleichung zu gelangen:

$$C_3H_9Cl_7O_8 + 3H_2O = CO + 3CO_2 + 7HCl + 4H_2CO.$$

In der That gelingt es nach der früher angegebenen Methode, reichliche Mengen von Formaldehyd zu gewinnen, wenn dieselben auch nicht das obige Mass erreichen. Aus 5 Grm. Substanz erhielt ich nach dem Kochen mit Pottaschelösung, Destilliren und nach dem Eindampfen des neutralen Destillates mit Ammoniakflüssigkeit 0,5 Grm. Hexamethylentetramin, während sich allerdings ziemlich die doppelte Menge berechnet; indes deutet schon das Auftreten überschüssiger Kohlenoxydmengen auf einen weniger regelmässigen Verlauf der Zersetzung, als er durch die oben gegebene Gleichung zum Ausdruck kommt.

In einem langhalsigen Kölbchen mit Natronlauge erwärmt, entwickelten 0,343 Grm. Substanz 27,85 Ccm. Kohlenoxyd bei $t = 21,5°$ und B = 754,4; der Hals des Kölbchens stand mit dem Hahnansatz eines in Cubikcentim. getheilten, mit Lauge gesperrten Rohres in Verbindung, so dass der Raumumfang des gebildeten Kohlenoxydgases durch Verdrängung gemessen wurde. Aus den obigen Ziffern berechnet sich CO = 0,0312 Grm. oder ein Kohlenstoffgehalt von 0,0134 Grm. und dieses Gewicht, auf die angewendete Menge Substanz bezogen, giebt 3,57 %.

0,4251 Grm. Substanz gaben beim Kochen mit Sodalösung, unter Verdrängen des gebildeten Kohlenoxydgases durch einen Kohlensäure-

strom, 29,5 Ccm. CO bei $t = 22°$ und $B = 753{,}2$ $CO = 0{,}0329$ Grm. und $C = 0{,}0141$ Grm. Hieraus berechnen sich auf 0,4251 Grm. bezogen: 3,31%.

Zur Bestimmung der frei werdenden Kohlensäure wurden 0,2556 Grm. Substanz mit Wasser im geschlossenen Rohr erhitzt, und das gespannte Gas in einen vorher gewogenen Liebig'schen Kaliapparat geleitet, wobei durch Auskochen des Rohres und Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes durch dasselbe gehörige Genauigkeit angestrebt wurde. Die obige Substanzmenge lieferte 0,0700 Grm. CO_2, entsprechend 0,0191 Grm. oder 7,5% Kohlenstoff; das Gewicht von 3 Chloratomen in $C_5H_9Cl_7O_3$ entspricht 7,47%, das von einem Chloratom 2,49%.

Wie schon oben angedeutet, konnte die Bildung weiterer Produkte bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorameisensäureäther nicht nachgewiesen werden. Ob der Process mehr oder weniger weit fortgeschritten war, immer sammelten sich die Flüssigkeitsmassen bei fortgesetztem Fractioniren bei den jenen drei Verbindungen entsprechenden Siedegraden an; ich kann demnach aus meiner Untersuchung das negative Ergebniss ziehen, dass chlorameisensaurer Chlor- oder Dichlormethyläther beim Chloriren von Chlorameisensäureäther nicht entstehen, ein Ergebniss, zu dessen nochmaliger Bestätigung ich bei der Darstellung grösserer Partien der vorher beschriebenen Körper noch Gelegenheit zu finden hoffe.

Jena, im Juni 1887.

Antwort auf eine Bemerkung von L. Claisen;

von

Arthur Michael.

Die in Heft 8 (dies. Journ. S. 413) abgedruckte Bemerkung von L. Claisen zu meiner Mittheilung[1]) „über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren“ scheint mir einer weiteren Erklärung zu bedürfen. Ich habe allerdings den, wie es scheint, wenig bekannten Versuch von Claisen übersehen; der Grund liegt darin, dass Claisen den Versuch in einer längeren Arbeit über einen anderen Gegenstand veröffentlicht hat.[2])

Ich glaube, mich aber dagegen verwahren zu sollen, dass ich die Allgemeinheit der Claisen'schen Reaction nachgewiesen habe, da ich die von mir aufgefundene Reaction

[1]) Dies Journ. [2] **35**, 349.
[2]) Ann. Chem. **218**, 158.

für davon verschieden, sowie neu halte. Wie wenig die von Claisen gemachte Annahme der Allgemeinheit seiner Synthese berechtigt ist, kann ich aus eigner Erfahrung nachweisen. Ehe ich mit seiner Untersuchung bekannt war, habe ich mit Herrn von Schweinitz versucht, die Addition von Zimmtsäureäther zu Acetessig- und Malonsäureäthern zu bewirken, und, trotzdem wir auch ganz ähnliche Versuche, wie Claisen, angestellt haben, sogar das Erhitzen Tage lang fortsetzten, gelang uns dies auf keine Weise.[1])

Auch meine Bemerkung, dass zur Zeit der Anstellung des Versuches die Annahme ohne Analogie war, es finde bei der Einwirkung von α-Bromakryläther auf eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureäther zuerst eine Addition statt, hat seine Richtigkeit. Denn die Addition von zwei Körpern durch andauerndes Erhitzen auf hohe Temperatur ist meines Erachtens verschieden von der mit grosser Heftigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter alkoholischer Lösung stattfindenden Reaction. Die wahre Sachlage ist nach meinem Dafürhalten folgende: Claisen hat die Synthese einer Verbindung durch Erhitzen von Malonsäureäther mit einem zweibasischen ungesättigten Aether beobachtet, und ich habe durch den Nachweis, dass ungesättigte Aether bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit sich mit Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther vereinigen, eine Reaction von grosser Allgemeinheit aufgefunden.[2])

College Hill, Mass. den 14. Mai 1887.

---

[1]) Wahrscheinlich liegt der Grund davon, dass Malonsäureäther sich mit Aethylidenmalonsäureäther, aber nicht mit Zimmtsäureäther vereinigt, darin, dass im ersten Falle ein ungesättigtes Kohlenstoffatom mit zwei $COOC_2H_5$ verbunden ist, und ihm deshalb ein ausgeprägterer negativer Charakter zukommt, als einem Kohlenstoffatom, welches nur mit einer solchen Gruppe in Verbindung steht. Vielleicht lässt sich nachweisen, dass die Claisen'sche Synthese allgemein bei solchen Aethern gültig ist, die ein ungesättigtes, zweifach mit $COOC_2H_5$ verbundenes Kohlenstoffatom enthalten.

[2]) Um diese Angelegenheit zu erledigen, bemerkt die Redaction, dass nach ihrem Dafürhalten Claisen's Reaction in ihrem Wesen der von Michael gleich ist, nämlich in der Vereinigung von Malonsäureäther mit dem Aether einer ungesättigten Säure besteht. Die Art, wie sich diese Vereinigung vollzieht, ist von Hrn. Claisen klar erkannt und bündig ausgesprochen worden (Ann. Chem. 218, 161). Hrn. Michael kommt das Verdienst zu, diese Reaction durch Anwendung der Natriumverbindungen des Malon- und Acetessigäthers ausnehmend praktisch gestaltet und wesentlich verallgemeinert zu haben.

E. v. Meyer.

Darstellung von Jodbenzol aus Phenylhydrazin und titrimetrische Bestimmung des letzteren;

von

E. von Meyer.

Nach E. Fischer[1]), vollzieht sich die Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Jod vorwiegend derart, dass ausser Jodwasserstoff Diazobenzolimid und Anilin entstehen, gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5NHNH_2 + J_4 = 3HJ + C_6H_5NH_2 . HJ + C_6H_5N_3.$$

Diese Reaction scheint nur dann einzutreten, wenn ein Ueberschuss von Phenylhydrazin vorhanden ist. Lässt man umgekehrt auf eine, überschüssiges Jod (mindestens 2 Mol.) enthaltende Lösung Phenylhydrazin (1 Mol.) einwirken, so ist der Verlauf der Reaction ein ganz anderer: unter Entwickelung von Stickstoff scheidet sich Monojodbenzol aus:

$$C_6H_5NH . NH_2 + J_4 = 3HJ + N_2 + C_6H_5J.$$

Die Wirkung des Jods besteht offenbar darin, dass es dem Phenylhydrazin die 3 Atome mit Stickstoff verbundenen Wasserstoff entzieht und sich mit dem Complex $C_6H_5N_2$ zu Diazobenzoljodür verbindet, welches unter Abgabe von Stickgas sofort in Jodbenzol übergeht.

18,5 Grm. Jod wurden mittelst Jodkalium in Lösung gebracht, dazu 4 Grm. Phenylhydrazin, in viel Wasser gelöst, allmählich gefügt; zur Vervollständigung der schon in der Kälte eingetretenen Reaction erwärmte man die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade. Das abgeschiedene, dunkel gefärbte schwere Oel ging nach dem Trocknen grösstentheils zwischen 185° und 186° (uncorr.) über; seine Eigenschaften waren völlig die des Jodbenzols. Sein Gewicht betrug etwa 6,5 Grm., während die Ausbeute an Jodbenzol 7,4 Grm. hätte betragen sollen. Da $^3/_4$ des verarbeiteten Jods als Jodwasserstoff in der sauren Lösung enthalten sind, so muss man bei Darstellung grösserer Mengen Jodbenzol darauf bedacht sein, jenes wiederzugewinnen.

In stark verdünnter Lösung und bei Anwendung überschüssigen Jods vollzieht sich die Oxydation des Phenylhydrazins so glatt, dass man das letztere titrimetrisch bequem bestimmen kann. Man wendet zu diesem Zwecke ein abgemessenes Volum $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (im Ueberschuss)

[1]) Ber. **10**, 1335.

an, fügt dazu, nach Zusatz von Wasser, die stark verdünnte Lösung der Base oder ihres salzsauren Salzes und titrirt das unangegriffene Jod in bekannter Weise mit schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natrium.

I. Von einer 1proc. Lösung reinen salzsauren Phenylhydrazins verbrauchten 2,5 Ccm., welche 0,025 Grm. $C_6H_5N_2H_3 . HCl = 0{,}0194$ Grm. Phenylhydrazin enthielten, 7,2 Ccm. $^1/_{10}$-Jodlösung = 0,09144 Grm. Jod.

II. 5 Ccm. obiger Lösung verbrauchten, ebenso behandelt, 14,35 Ccm. $^1/_{10}$ Jodlösung = 0,1822 Grm. Jod.

Die auf diese Weise gefundenen Jodmengen stehen zu den angewandten Mengen Phenylhydrazin genau im Atomverhältniss 4 : 1.

	Jod	Phenylhydrazin	
	4 Atome	1 At. berechnet	Angewandt
I.	0,09144	0,01943	0,0194
II.	0,1822	0,03873	0,0388

Bestimmungen, welche mit einem braun gewordenen Phenylhydrazin nach obigem Verfahren ausgeführt wurden, ergaben Werthe, welche den Grad der Verunreinigung erkennen liessen.

2 Ccm. einer mit solchem Phenylhydrazin hergestellten 2proc. Lösung (enthaltend 0,04 Grm.) verbrauchten 14,0 Ccm. $^1/_{10}$-Jodlösung = 0,1778 Grm. J, welche 0,038 Grm. Phenylhydrazin = 95% der angewandten Menge entsprechen.

Auch mittelst Jodsäure, welche das Phenylhydrazin bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure leicht oxydirt, lässt sich dasselbe titrimetrisch bestimmen; man hat nur überschüssige Jodsäurelösung, deren Wirkungswerth gegenüber einer schwefligen Säure von bekanntem Titer feststeht, mit Phenylhydrazin und Schwefelsäure in starker Verdünnung zusammenzubringen und sodann zu ermitteln, wieviel von der schwefligen Säure bis zum Verschwinden des Jods erforderlich ist.

5 Ccm. Jodsäurelösung (äquivalent 21 Ccm. Lösung von SO_2) wurden mit 2 Ccm. obiger nicht völlig reiner Phenylhydrazinsolution versetzt; sodann gebraucht bis zur Entfärbung 4,4 Ccm. SO_2; demnach entspricht die Wirkung der 2 Ccm. Phenylhydrazin auf Jodsäure der von 16,6 Ccm. SO_2 (21,0—4,4), welche 13,9 Ccm. $^1/_{10}$-Jodlösung correspondiren (direct gefunden 14,0, s. oben).

Die obige Methode der Bestimmung von Phenylhydrazin setzt natürlich die Abwesenheit von Körpern voraus, welche auf Jod, resp. Jodsäure und schwefelige Säure einwirken. Auf Anilin ist, wie Versuche gelehrt haben, Jodlösung bei starker Verdünnung ohne Einfluss.

Leipzig, Juli 1887.

Ueber substituirte Diamine des Methylens;

von

Alex. Ehrenberg.

Von substituirten Methylendiaminen ist bisher nur das Tetraäthylmethylendiamin von Kolotow[1]) dargestellt. Dasselbe wurde aber in einer Abhandlung beschrieben, die mir, weil in russischer Sprache verfasst, leider nicht zugänglich ist.

Es war mir von Interesse, weitere Basen dieser Reihe und ihre Eigenschaften kennen zu lernen, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dass einige der von Brieger aus Fäulnissgemischen isolirten Stoffe — Ptomaïne — in diese Kategorie gehören möchten, um so mehr als Brieger auch Aethylendiamin[2]) isolirt zu haben meinte; eine Angabe, die allerdings später von ihm nicht mehr aufrecht erhalten wurde.[3])

So könnte man namentlich das Neuridin $C_5H_{14}N_2$, welches sich fast stets aus Fäulnissgemischen isoliren liess, auffassen als: „Diäthylmethylendiamin" oder als „Tetramethylmethylendiamin."

Behufs Darstellung von substituirten Diaminen des Methylens suchte ich zunächt die Hofmann'sche Reaction — Einwirkung von Alkylenhaloïden auf Aminbasen[4]) — in Anwendung zu bringen und zwar zunächst nach der Gleichung:

$$CH_2J_2 + 2NH(CH_3)_2 = CH_2\begin{cases}N(CH_3)_2HJ\\N(CH_3)_2HJ\end{cases}$$

das Tetramethylmethylendiamin zu gewinnen, da bei der Darstellung von tetrasubstituirten Diaminen am wenigsten Nebenprodukte zu erwarten waren.

Alle Versuche jedoch, die in dieser Richtung von mir angestellt wurden, ebenso wie die zur Gewinnung des Tetra-

---

[1]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. S. 918.
[2]) Brieger, Ptomaïne I. S. 45.
[3]) Das. II. S. 2.
[4]) JB. 1859, S. 389 u. 1861, S. 521.

äthylmethylendiamins nach dem gleichen Schema angestellten Reactionen, schlugen fehl; die erhaltenen Produkte bestanden stets nur aus den jodwasserstoffsauren Salzen der angewandten Diamine — (neben braunen, harzigen Substanzen —) ein Resultat, worüber ich erst später Aufklärung erhalten sollte.

Da nach Kolotow's Angaben bei Einwirkung von Trimethylenoxyd auf Diäthylamin nach der Gleichung:

$$CH_2O + 2NH(C_2H_5)_2 = CH_2[N(C_2H_5)_2]_2 + H_2O$$

unter Wasserabspaltung mit Leichtigkeit Tetraäthylmethylendiamin gewonnen werden konnte, so suchte ich das Tetramethylmethylendiamin auf diese Weise darzustellen, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Trimethylenoxyd (3 Grm.) wirkte auf das reine Dimethylamin (9 Grm.) oder eine Lösung desselben in Wasser, Aethyl- oder Methylalkohol selbst beim Erhitzen auf 100° und höher im Einschmelzrohr nicht ein; es entstanden (besonders bei Anwendung einer wässrigen Dimethylaminlösung) aus dem Trioxymethylen caramelartige Produkte, und das Dimethylamin wurde beim Destilliren des getrockneten Produktes unverändert wiedergewonnen. Ich versuchte nunmehr das Tetraäthylmethylendiamin nach Kolotow's Angaben durch Erwärmen von Trioxymethylen (6,5 Grm.) mit Diäthylamin (29,2 Grm.) in einem Einschmelzrohre im Wasserbade darzustellen, was denn auch mit Leichtigkeit gelang.

Das Trioxymethylen löste sich bald in der Flüssigkeit auf, während diese sich unter Abscheidung von Wasser trübte, welches sich schliesslich am Boden des Rohres ansammelte. Die Base wurde als Oel von dem Wasser abgehoben, mit Kaliumcarbonat getrocknet, rectificirt, sodann mit Natrium vollständig entwässert und nochmals destillirt. Aus dem abgetrennten Wasser kann man noch einen Theil der darin gelöst gehaltenen Base durch Auflösen von Kalihydrat zur zur Abscheidung bringen.

Tetraäthylmethylendiamin, $CH_2\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$.

Die reine Base destillirte unzersetzt bei 168°—169° (uncorr.), was mit den Angaben Kolotow's: Siedepunkt

166°—169°, übereinstimmt. Dieselbe ist in Wasser weniger löslich (ca. 1 Thl. in 10 Thln.), dagegen mit Alkohol, Aether, Chloroform in allen Verhältnissen mischbar und besitzt einen scharfen, pfefferartigen, spermaähnlichen Geruch. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

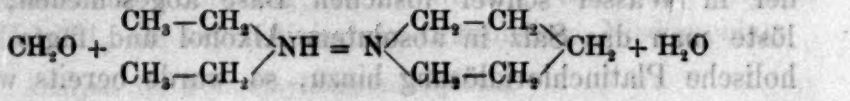
Analyse:

0,2010 Grm. Substanz gaben 0,5055 Grm. CO_2 und 0,2545 Grm. H_2O, entsprechend 68,65% C und 14,12% H.

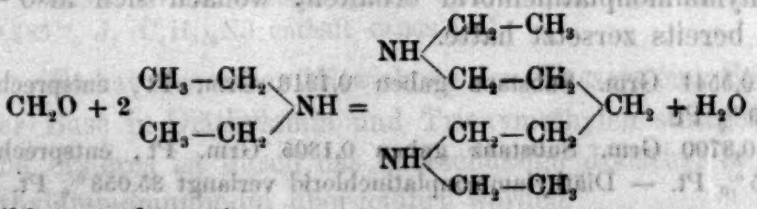
0,2346 Grm. Substanz gaben 37,9 Ccm. N bei 735,5 Mm. Bar. und 12°, entsprechend 17,63% N.

Gefunden:	Berechnet:
17,63% N	17,72%
68,65 „ C	68,36 „
14,12 „ H	13,92 „

Da ich diese Verbindung durch Einwirkung von Methylenjodid und Methylenbromid auf Diäthylamin nicht hatte erkalten können, so hielt ich es für möglich, dass die Reaction nicht nach der von Kolotow mitgetheilten (oben erwähnten) Gleichung unter Bildung von Tetraäthylmethylendiamin verlaufen sei, sondern dass vielleicht andere Verbindungen durch Entziehung zweier H-Atome aus den Alkylgruppen nach dem Schema:



oder:



gebildet worden seien.

Im ersteren Falle wäre die Base identisch mit Hexahydropyridin, d. h. Piperidin, was indessen, wie der Siedepunkt und ihre elementare Zusammensetzung zeigt, nicht zutrifft. Dass auch die zweite Verbindung, welche infolge einer Vereinigung zweier Alkylgruppen von zwei Molekülen durch Methylen entstanden gedacht werden kann, nicht vorliege, wurde durch die Art, wie sich die Base bei Gegen-

wart von Wasser unter dem Einflusse wenig eingreifender Reagentien sofort wieder zersetzt, bewiesen.

Durch verdünnte Säuren wird sie nämlich sofort wieder in Trioxymethylen und Diäthylamin zerlegt, und es erklärt sich aus der Unbeständigkeit aller Salze auch die Unmöglichkeit, durch Einwirkung von Alkylenhaloïden auf Diamine zu Salzen dieser Base zu gelangen.

Durch Einleiten von Salzsäuregas, welches vorher mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet war, in eine Lösung der Base in Petroläther, welcher durch Destilliren über Natrium vollständig entwässert war, gelang es zwar, ein weisses, pulverförmiges Salz abzuscheiden, welches ohne Zweifel das salzsaure Salz der Base darstellte, welches sich indessen innerhalb der Flüssigkeit bereits zusammenballte und während des Abfiltrirens, wenn dasselbe auch unter Anwendung aller Vorsichtsmassregeln gegen das Anziehen von Feuchtigkeit ausgeführt wurde, doch bereits zersetzte und so bei der Analyse Zahlen gab, welche auf ein Gemisch der salzsauren Salze des Tetraäthylmethylendiamins und des Diäthylamins schliessen liessen. Auch beim Eintragen des Salzes in Natronlauge wurde wieder ein Theil der in Wasser schwer löslichen Base abgeschieden; und löste man das Salz in absolutem Alkohol und fügte alkoholische Platinchloridlösung hinzu, so wurde bereits wieder Diäthylammonplatinchlorid erhalten, wonach sich also das Salz bereits zersetzt hatte.

0,5541 Grm. Substanz gaben 0,1916 Grm. Pt, entsprechend 34,759 % Pt.

0,3700 Grm. Substanz gaben 0,1305 Grm. Pt, entsprechend 35,135 % Pt. — Diäthylammonplatinchlorid verlangt 35,053 % Pt.

Selbst durch Oxalsäure findet bereits Zerlegung in diesem Sinne statt, indem beim Fällen einer Lösung der Base in absolutem Alkohol mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung oxalsaures Diäthylamin erhalten wird, wie die Analyse dieses bei 196° (uncorr.) schmelzenden Produktes beweist:

Analyse des Oxalates: $(C_2H_5)_2HN—C_2O_4H_2$.

0,2997 Grm. Substanz gaben 0,4855 Grm. CO_2 und 0,2185 Grm. H_2O, entsprechend 44,176 % C und 8,099 % H.

Gefunden:		Berechnet:
44,176 %	C	44,150 %
8,099 „	H	7,991 „

Ferner gaben 0,6750 Grm. Substanz 0,4125 Grm. $CaCO_3$, entsprechend 55,00 % Oxalsäure, berechnet 55,13 %.

Sucht man die Basis mit verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, so tritt sofort — beim Erhitzen stärker — der stechende Geruch des Trioxymethylens auf und man erhält beim Eindampfen die entsprechenden Salze des Diäthylamins.

Bei Anwesenheit von Spuren von Wasser wird durch längeres Kochen der Base mit Jodäthyl am Rückflusskühler eine krystallinische Verbindung erhalten, welche an ihren Eigenschaften, als da sind Löslichkeit in Wasser und Fällbarkeit durch Kaliumhydroxyd aus dieser Lösung, Löslichkeit in Alkohol, Unlöslichkeit in Aether — und durch eine Jodbestimmung als Tetraäthylammoniumjodid erkannt wurde. Mit Silberoxyd konnte die freie Base abgeschieden, und aus dieser das pikrinsaure Salz dargestellt werden, welch letzteres den richtigen Schmelzpunkt 249° (uncorr.) (nach Lossen 249°—251°) zeigte.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Jodids mit alkoholischer Jodlösung, so erhält man auch das Trijodid $(C_2H_5)_4NJ_3$ als krystallinischen, bräunlichen Niederschlag.

Analyse des Tetraäthylammoniumjodids.

0,7385 Grm. Substanz gaben 0,6740 Grm. AgJ, entsprechend 49,285 % J, $(C_2H_5)_4NJ$ enthält 49,369 % J.

Es hat also unter Mitwirkung des Wassers eine Spaltung der Base in Diäthylamin und Trioxymethylen stattgefunden, und ersteres ist durch das überschüssige Jodäthyl in Tetraäthylammoniumjodid übergeführt worden.

Ein Additionsprodukt der Base mit Jodäthyl von der Formel: $CH_2\begin{matrix}N(C_2H_5)_3J\\N(C_2H_5)_3J\end{matrix}$, welches bei der Analyse einen Gehalt von 53,99 % J hätte zeigen müssen, und welches erwartet werden konnte, hatte sich somit nicht gebildet.

Vermischt man die Base mit Schwefelkohlenstoff und verjagt den Ueberschuss an letzterem durch Erwärmen, so

erhält man eine gelbliche Flüssigkeit — wenn über Natrium getrocknete Base und trockner Schwefelkohlenstoff angewendet wurde —, welche zwischen 130° und 140° unter Braunfärbung und Zersetzung siedet. Dieselbe stellt eine Doppelverbindung von Schwefelkohlenstoff mit Tetraäthylmethylendiamin: $CH_2(C_2H_5)_4N_2$, CS_2 dar. Sind die Substanzen jedoch nicht ganz wasserfrei angewendet worden, so resultirt das bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diäthylamin entstehende diäthyldithiocarbaminsaure Diäthylamin; durch den Vergleich des unter diesen Umständen gewonnenen Produkts mit direct dargestelltem diäthyldithiocarbaminsaurem Diäthylamin wurde die Uebereinstimmung bezüglich des Siedepunktes = 170° und des Schmelzpunktes = 78° und des bei Behandlung der Verbindung mit Jod gewonnenen Tetraäthylthiuramdisulfids $[CSN(C_2H_5)_2]_2S_2$ festgestellt, welches letztere in beiden Fällen aus Alkohol in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurde, die bei 70° schmolzen.

Tetrapropylmethylendiamin, $CH_2\begin{matrix}N(C_3H_7)_2\\N(C_3H_7)_2\end{matrix}$.

6 Grm. Trimethylenoxyd wurden mit 40 Grm. (der berechneten Menge) Dipropylamin vom Siedepunkt 105° (uncorr., Kahlbaum) gemischt und in einem Fractionirkölbchen erhitzt; das Trimethylenoxyd löste sich beim Erwärmen nach und nach auf, es schied sich Wasser ab, welches mit unangegriffenem Dipropylamin überging, von 110° an stieg der Siedepunkt wieder schneller, worauf von 200° an eine grössere Menge Flüssigkeit überdestillirte; der Siedepunkt stieg bis auf 230° und die Masse in dem Kölbchen färbte sich nach und nach braun. Bei Verwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Dipropylamin, 3 Grm. Trimethylenoxyd und 60 Grm. Dipropylamin, wurde eine grössere Menge der hoch siedenden Base unter geringerer Zersetzung gewonnen.

Der nach dem Trocknen und mehrmaligem Rectificiren bei 105° übergehende Antheil erwies sich als reines Dipropylamin; die Analyse des Platindoppelsalzes gab folgende Werthe:

0,2867 Grm. Substanz gaben 0,0907 Grm. Pt, entsprechend 31,635 % Pt; Dipropylammonplatinchlorid enthält 31,843 % Pt.

Die oberhalb 200° siedenden Antheile wurden mit dem dreifachen Volum Aether zunächst mit Kaliumcarbonat vermischt, sodann mit Natrium entwässert und nach dem Abdestilliren des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen. Die zwischen 215°—225° übergehenden Antheile, welche die Hauptmenge darstellten, wurden zur Analyse benutzt. Die Base siedet nicht ganz unzersetzt; während der Destillation steigt der Siedepunkt fortwährend; indessen wurden bei der Analyse der angegebenen Fraction hinlänglich stimmende Zahlen erhalten:

0,3360 Grm. Substanz gaben 0,896 Grm. CO_2 u. 0,426 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
72,72 % C	72,84 %
14,11 „ H	14,04 „

Die Base ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und war in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis nicht zum Erstarren zu bringen. Versetzt man dieselbe mit Salzsäure und sodann mit Platinchlorid, so erhält man ölige Tropfen, welche jedenfalls das Platindoppelsalz des Basenhydrochlorids vorstellen und welche in Alkohol löslich, in Wasser sehr schwer löslich sind, aber nicht in einen zur Analyse geeigneten Zustand übergeführt werden konnten. Das gleiche Verhalten zeigt die Base gegen Goldchlorid und gegen Pikrinsäure.

Bei einem Versuche, die salzsaure Lösung der Base behufs Gewinnung des chlorwasserstoffsauren Salzes zu concentriren (durch Verdunstenlassen im Exsiccator oder durch Eindampfen auf dem Wasserbade), zersetzt sich dieselbe unter Rothfärbung, Entwicklung des stechenden Geruchs von Trimethylenoxyd und Bildung von Dipropylaminsalz. Mit Quecksilberchlorid giebt die mit Salzsäure versetzte Lösung (sowohl alkoholische als wässrige) keinen Niederschlag. Mit Schwefelkohlenstoff bildete die Base ein öliges Additionsprodukt, welches nicht zur Analyse geeignet war.

Tetraisobutylmethylendiamin, $CH_2\begin{matrix}N(C_4H_9)_2\\N(C_4H_9)_2\end{matrix}$.

Zum Zwecke der Darstellung dieser Base wurden 6 Grm. Trimethylenoxyd mit ca. dem Doppelten der berechneten Menge: 52 Grm. Diisobutylamin (Kahlbaum, Siedepunkt 137°) im Fractionirkölbchen erhitzt.

Das Trimethylenoxyd löste sich beim Erhitzen in der Base auf, es fand sodann Wasserabscheidung statt und nachdem das Wasser und das überschüssige Diisobutylamin abdestillirt waren, stieg der Siedepunkt sehr schnell. Der zwischen 230° und 255° übergehende Antheil wurde mit dem dreifachen Volum absoluten Aethers vermischt, mit Kaliumcarbonat und später mit metallischem Natrium entwässert und nach dem Abdestilliren des Aethers fractionirt. Auch diese Base lässt sich, wie die Tetrapropylbase, nicht ganz unzersetzt destilliren; weshalb auch bei ihr ein ganz constanter Siedepunkt nicht erhalten werden konnte; nach nochmaligem Entwässern über Natrium wurden die zwischen 245° und 255° übergehenden Antheile der Analyse unterworfen und lieferten Zahlen, welche mit den für Tetraisobutylmethylendiamin berechneten genügende Uebereinstimmung zeigten:

Analyse:

0,1880 Grm. Substanz gaben 0,5230 Grm. CO_2 und 0,240 Grm. H_2O, entsprechend 75,87% C und 14,21% H.

Gefunden:	Berechnet:
75,87% C	75,504%
14,21 „ H	14,099 „

Der etwas zu hoch befundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich durch die Beimengung von Spuren Oxymethylens, welche in der Base gelöst sind und sich nicht entfernen lassen, da sie beim Destilliren mit übergehen.

Tetraisobutylmethylendiammonplatinchlorid.

Wird die Basis mit Salzsäure neutralisirt und sodann mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren und Trocknen

im Exsiccator über Schwefelsäure ein fahlgelbes, krystallinisches Pulver darstellt, welches durch die Analyse als das Platinsalz des Tetraisobutylmethylendiamin erkannt wurde.

Analyse:
0,3310 Grm. Platinsalz hinterliessen 0,0939 Grm. Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{40}Cl_6N_2Pt$:
28,353 % Pt	28,656 % Pt.

Dampft man das Filtrat vom Platindoppelsalze ein, oder erhitzt man die mit Platinchlorid versetzte chlorwasserstoffsaure Lösung der Base zum Sieden, so erhält man nur Diisobutylammoniumplatinchlorid, welches in Wasser leichter löslich ist, als das Platinsalz der Methylendiaminbase.

Tetraisobutylmethylendiammonplatinchlorid schmilzt (unter Zersetzung) bei 196°—198° (uncorr.), das Diisobutylammonplatinchlorid (ebenfalls unter Zersetzung) bei 212° bis 213°.

Tetraisobutylmethylendiammongoldchlorid.

Versetzt man die mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirte Base mit Goldchlorid, so erhält man sofort einen gelben Niederschlag des Golddoppelsalzes der Base, welcher nach dem Abfiltriren und Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator ein gelbes, krystallinisches Pulver vorstellt. Dasselbe schmilzt bei 185°—195° langsam unter Zersetzung; das Diisobutylammongoldchlorid schmilzt bei 220°—223°.

Mit Quecksilberchlorid giebt die mit Salzsäure neutralisirte Base weder in alkoholischer noch wässriger Lösung einen Niederschlag. Versetzt man die wohlgetrocknete Base mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, so erhält man ein Additionsprodukt, welches zuerst ölig ist, nach längerem Stehen jedoch zu grossen Blättern krystallinisch erstarrt; nach dem Zerdrücken und Absaugen auf Thonplatten erhält man das Produkt als krystallinisches, weisses bis schwach gelbliches Pulver von schwachem an Kohl erinnernden Geruch, dessen Lösung, wie auch die der entsprechenden Verbindungen der anderen Basen, die Haut gelb färbt.

Analyse:
0,8120 Grm. Substanz gaben 1,105 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 18,707 % S.

Gefunden: Berechnet für $CH_2\begin{matrix}N(C_4H_9)_2\\N(C_4H_9)_2\end{matrix}, CS_2$.

18,707% S 18,515%.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz in Kalilauge gelöst, durch Einleiten von Chlor zerstört und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 54° (uncorr.), während das zum Vergleich aus Diisobutylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellte diisobutyldithiocarbaminsaure Diisobutylamin bei 91°—92° (uncorr.) schmilzt.

Dipiperidylmethan, $CH_2\begin{matrix}N=C_5H_{10}\\N=C_5H_{10}\end{matrix}$.

34 Grm. Piperidin vom Siedepunkt 105°—106° (Trommsdorff) wurden mit 6 Grm. Trimethylenoxyd im Fractionirkölbchen erhitzt; es ging zunächst etwas Piperidin über, das Trimethylenoxyd löste sich in der Flüssigksit auf und es schied sich Wasser ab, welches mit dem Piperidin überdestillirte, hierauf stieg der Siedepunkt sehr rasch bis auf etwa 230°, wo er wieder constant wurde; zuletzt bräunte sich der Kolbeninhalt und der Siedepunkt stieg wieder höher. Die Hauptmenge des Produktes wurde bei 230° gesammelt, die gewonnene Base mit Aether gemischt, zunächst mit Kaliumcarbonat, später über Natrium getrocknet, rectificirt und die gereinigte Base nach nochmaligem Stehen über Natrium wieder fractionirt; der bei 230° übergehende Antheil ist Dipiperidylmethan und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse:

1. 0,2877 Grm. Substanz gaben 0,3220 Grm. H_2O und 0,7620 Grm. CO_2, entsprechend 12,469% H und 72,235% C.

0,2765 Grm. Substanz gaben 37,2 Ccm. N bei 741,5 Mm. Bar. und 10°, entsprechend 15,71% N.

2. 0,2135 Grm. Substanz gaben 0,5705 Grm. CO_2 und 0,2345 Grm. H_2O, entsprechend 72,814% C und 12,206% H.

0,3430 Grm. Substanz gaben 48,0 Ccm. N bei 737 Mm. Bar. und 21°, entsprechend 15,451% N.

Gefunden:		Berechnet:
1.	2.	
12,469	12,206 % H	12,11 %
72,235	72,814 „ C	72,47 „
15,71	15,451 „ N	15,42 „

Das Dipiperidylmethan besitzt einen scharfen, pfefferartigen, spermaähnlichen, dem des Tetraäthylmethylendiamins fast gleichen Geruch, siedet ohne Zersetzung bei 230°, wird aber von wässrigen Säuren sofort wieder in Trimethylenoxyd und Piperidinsalz zerlegt. Wurde zu der mit Salzsäure neutralisirten Base Platinchlorid zugefügt, so entstand beim Verdunsten der Lösung ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich bei der Analyse jedoch als Piperidinplatinchlorid erwies.

Analyse:

0,4201 Grm. Subst. gaben 0,1398 Grm. Pt, entsprechend 33,28 %.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{24}N_2Cl_6Pt$:
33,28 % Pt	33,60 %

Es wurde sodann ein Versuch gemacht, das salzsaure Salz der Base darzustellen, indem Chlorwasserstoffgas, welches vorher durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet worden war, in die durch Natrium entwässerte Lösung der Base in Petroläther geleitet wurde. Setzte man das Einleiten des Chlorwasserstoffgases bis zur vollständigen Ausfällung der Base fort, so wurde stets eine am Boden des Gefässes haftende zerflossene Salzmasse erhalten, welche bei der Analyse sich wieder als Piperidinchlorhydrat zu erkennen gab, leitete man hingegen das Salzsäuregas nur ganz kurze Zeit ein, so stellte das ausgeschiedene Salz zwar ein anscheinend trocknes, weisses Pulver dar, welches aber, nachdem es unter Anwendung aller Vorsichtsmassregeln gegen das Anziehen von Feuchtigkeit abfiltrirt und im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid und Paraffin im Vacuum getrocknet war, bei der Analyse Zahlen gab, welche einen zu niedrigen Chlorgehalt anzeigten; so gaben 0,2317 Grm. Salz 0,2025 Grm. Chlorsilber, entsprechend 21,666 % Cl, während eine Verbindung von einem Molekül der Base mit zwei Molekülen Salzsäure 27,806 % C und eine solche

von 1 Molekül Base mit einem Molekül Salzsäure 16,220% Cl enthalten würde; der gefundene Werth liegt demnach in der Mitte, aber selbst nach langem Stehen über Schwefelsäure wurde ein eventuell vorhandener Ueberschuss an Base nicht entfernt, die bei der Analyse erhaltenen Werthe blieben dieselben.

Trägt man dieses Salz in Natronlauge ein, so scheidet sich wieder Dipiperidylmethan, welches schwerer löslich in Wasser ist, als das Piperidin, aus, ein Beweis, dass in vorliegendem Salze salzsaures Piperidylmethan enthalten gewesen ist.

Versetzt man die über Natrium getrocknete Base mit trocknem Schwefelkohlenstoff, so erhält man nach dem Abdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs eine ölige Masse, welche beim Reiben mit einem Glasstabe plötzlich zu einer harten, sandigen Masse erstarrt; dieselbe ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich und ist ein Additionsprodukt von Dipiperidylmethan mit Schwefelkohlenstoff: $CH_2 \begin{matrix} NC_5H_{10} \\ NC_5H_{10} \end{matrix}$, CS_2.

Analyse:

0,3143 Grm. Substanz gaben 0,5630 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 24,626% S.

Gefunden:	Berechnet:
24,626% S	24,827%.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 58° (uncorr.), während das aus Piperidin und Schwefelkohlenstoff entstehende piperidyldithiocarbaminsaure Piperidin, welches aus Alkohol gut krystallisirt erhalten wird, bei 174° schmilzt. Löst man das Additionsprodukt dieser Base mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol und fügt alkoholische Jodlösung zu, so erhält man kleine Krystalle, welche nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol bei 131° schmelzen. Da vorauszusehen war, es habe sich hierbei nach vorhergegangener Zersetzung des ersteren Produktes in piperidyldithiocarbaminsaures Piperidin aus diesem das Piperidylthiuramdisulfid (nach Analogie des bei der Aethylverbindung stattfindenden Vorganges) gebildet, so wurde

direct zum Vergleiche eine alkoholische Lösung von piperidyldithiocarbaminsaurem Piperidin mit alkoholischer Jodlösung versetzt, die nach dem Verdampfen resultirende Salzmasse mit Wasser ausgezogen, und das Unlösliche durch Filtriren von der Lösung getrennt. Die Lösung enthält jodwasserstoffsaures Piperidin, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und sodann analysirt wurde.

Analyse:

1,1885 Grm. Substanz gaben 1,306 Grm. AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{11}NHJ$:
59,370 % J	59,623 %

Der in Wasser unlösliche Theil wurde aus Alkohol umkrystallisirt und gab bei der Analyse auf Piperidylthiuramdisulfid $[CS.NC_5H_{10}]_2S_2$ stimmende Zahlen.

Analyse:

0,5100 Grm. Snbstanz gaben 1,4935 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 40,274 % S.

Gefunden:	Berechnet:
40,274 % S	40,027 %

Die Umsetzung hat daher, wie zu erwarten, nach der Gleichung:

$$2NC_5H_{10}CS_2NH_2C_5H_{10} + J_2 = 2NHC_5H_{10}HJ + [CS.NC_5H_{10}]_2S_2$$

stattgefunden.

Das Piperidylthiuramdisulfid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 130° (uncorr.)

Auf Grund der Bildungsweise und der Gleichheit des Schmelzpunktes kann man somit den aus dem Schwefelkohlenstoffadditionsprodukte entstandenen Körpers als mit diesem identisch erklären.

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Dipiperidylmethan unter Anwesenheit von Wasser wird die Base in gleicher Weise, wie es bei der Aethylbase der Fall war, unter Bildung des dithiocarbaminsauren Salzes zerlegt.

Im Einverständniss mit Hrn. Dr. C. Klotz (in Würzburg) berichte ich an dieser Stelle über das von ihm bei Gelegenheit anderer Untersuchungungen über das Piperidin dargestellte

Dipiperidylphenylmethan, $C_6H_5-CH\begin{matrix}NC_5H_{20}\\NC_5H_{10}\end{matrix}$,

(Dipiperidylbenziliden) über welches er mir in freundlicher Weise folgende Angaben gemacht hat.

Das Piperidin verbindet sich mit Benzaldehyd unter starker Erwärmung und Trübung des Gemisches infolge Austritts von Wasser, von welchem das Produkt durch Kaliumcarbonat befreit wurde. Der neue Körper ist in Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Aether, Toluol und Chloroform äusserst leicht löslich, so dass diese Lösungsmittel zum Umkrystallisiren nicht tauglich sind, dagegen wird er aus Alkohol beim Verdunsten in grossen, flachen Nadeln erhalten, welche bei 78°—79° (uncorr.) schmelzen.

Die von Hrn. Dr. Klotz ausgeführte Analyse gab folgende Resultate:

0,2042 Grm. Substanz gaben 0,188 Grm. H_2O und 0,5840 Grm. CO_2, entsprechend 78,50% C und 10,24% H.

0,4294 Grm. Substanz gaben 42,0 Ccm. N bei 750 Mm. Bar. und 23°, entsprechend 10,87% N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{26}N_2$:
78,50% C	79,02
10,24 „ H	10,09
10,87 „ N	10,88

Die Substanz lässt sich selbst im Vacuum nicht unzersetzt destilliren, auch riecht dieselbe stark nach Benzaldehyd, was auf eine Zersetzung derselben durch die atmosphärische Feuchtigkeit schliessen lässt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der im Vorstehenden abgehandelten Verbindungen bezüglich ihrer Zersetzlichkeit: das Tetraäthylmethylendiamin mit den kurzen Alkylketten und das Dipiperidylmethan lassen sich unzersetzt destilliren, während sie durch Säuren äusserst leicht zerlegt werden; das Tetrapropylmethylendiamin und das Tetrabutylmethylendiamin mit den längeren Alkylketten zeigen als Basen eine geringere Beständigkeit, indem sie, wie der uncorrecte Siedepunkt und die Braunfärbung beim Destilliren zeigen, in der Hitze theilweise der Zersetzung unterliegen, ihre salzsauren Salze indessen sind, wie aus der Bildung der öligen Platin- und Golddoppelsalze des Tetrapropylmethylendiamins und der wohlcharakterisirten Platin- und Goldsalze des Tetraisobutylmethylendiamins zu ersehen, bereits beständiger.

Aus der leichten Zersetzlichkeit der Salze der Methylendiaminbasen beim Eindampfen ergiebt sich nun allerdings, dass dieselben zu Körpern, wie Neuridin, Cadaverin und anderen, in keiner Beziehung stehen, aber ausgeschlossen bleibt darum doch nicht die Vermuthung, dass die aus Fäulnissgemischen isolirten Amin- und Imidbasen (Aethylamin, Diäthylamin etc.) doch durch Zersetzung derartiger complicirterer Körper, wie ich sie oben beschrieben, entstanden sein könnten.

Tübingen, physiol.-chem. Institut, Juni 1887.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Vierzehnte Abhandlung.

Ueber die Beziehungen der nach verschiedenen Methoden ermittelten Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.

Seit Jahresfrist sind von Berthelot[1]) und seinen Mitarbeitern Vieille, Louguinine und Recoura über die von ihnen mittelst Verbrennung in stark comprimirtem Sauerstoff gefundenen Verbrennungswärmen organischer Verbindungen Mittheilungen gemacht, deren Resultate zum Theil nicht unerheblich, und zwar immer nach derselben Richtung, von den Zahlen abweichen, welche von mir und meinen Mitarbeitern beobachtet worden sind. Zweck dieser Abhandlung ist, hierauf hinzuweisen und zugleich zu zeigen, dass wir, Berthelot und ich, trotz dieser Abweichungen, doch in der grössten Mehrzahl der Fälle, bei der Verwerthung unserer beiderseitigen Zahlen zur Aufstellung

[1]) Compt. rend. **102**, 1211; 1284. Ann. Chim. [6] **10**, 441. Compt. rend. **104**, 1571, 1574.

von Bildungsgleichungen zu gleichen Resultaten gelangen.

Ich stelle die Körper, um welche es sich hier handelt, in zusammengehörigen Gruppen nebeneinander:

Kohlehydrate und Mannitgruppe.

	Berthelot	Stohmann[1])
	Cal.	Cal.
a) Stärkemehlgruppe:		
Stärkemehl	684,9	667,9
Cellulose	681,8	571,7
Inulin	678,3	659,3
Dextrin	667,2	—
Mittel	678,0	666,3
b) Rohrzuckergruppe:		
Rohrzucker	1355,0	1322,2
Milchzucker, wfr.	—	1325,9
Melitose, wfr.	—	1327,0
Mittel	1355,0	1325,0
c) Dextrosegruppe:		
Dextrose, wfr.	677,2	664,6
Lactose	—	658,6
Arabinose	—	665,1
Milchzucker, kryst.	679,9	659,3
Mittel	678,5	661,9
d) Mannitgruppe:		
Mannit	728,5	716,9
Dulcit	729,4	711,3
Mittel	729,0	714,1

Ich lasse die Schlüsse, welche Berthelot und Vieille aus ihre Zahlen abgeleitet haben, wörtlich, durch Anführungszeichen markirt, folgen und füge zum Vergleich jedesmal die aus meinen Untersuchungen sich ergebenden Ffolgerungen hinzu.

„Wenn wir die verschiedenen Kohlehydrate und die „dazu gehörenden mehratomigen Alkohole vom Standpunkt „ihrer Bildungswärme vergleichen, so kommen wir zu folgen„den Resultaten:

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 291.

„Körper der Stärkemehlgruppe . . . . +(230 Cal.)$_n$
„ „ „ Rohrzuckergruppe . . . . +(266.2 „)$_n$
„ „ „ Dextrosegruppe . . . . +(300 „)$_n$
„ „ „ Mannitgruppe . . . . . +(310 „)$_n$“

Aus meinen Verbrennungswärmen leiten sich folgende Bildungswärmen ab:

Körper der Stärkemehlgruppe . . . +242,7 Cal.
„ „ Rohrzuckergruppe . . . +281,0 . 2 Cal.
„ „ Dextrosegruppe . . . . +316,1 Cal.
„ „ Mannitgruppe . . . . +332,9 „

„Diese Zahlen lassen sehr zahlreiche und sehr wichtige „Beziehungen erkennen, von denen wir nur die folgenden, „schon vor langer Zeit von dem Einen von uns gefundenen, „welche aber durch die vorliegenden Untersuchungen zum „genaueren Ausdruck kommen, hier anführen wollen.

1. „Die Bildungswärmen der einzelnen Gruppen der „Kohlehydrate unterscheiden sich im Wesentlichen nur von „einander durch die Bildungswärmen der Elemente des Was„sers, um welche die Kohlehydrate unter sich verschieden sind.

„Die Differenz zwischen den Körpern der Dextrose- und „denen der Rohrzuckergruppe ist +34 Cal.; diesem entspricht „die Bildungswärme von einem Aequivalent festem Wasser, „welche 35,2 Cal. beträgt.“

Bei meinen Zahlen ist die Differenz der Bildungswärmen der beiden Gruppen = 35,1 Cal.

„Zwischen den Körpern der Dextrose- und denen der „Stärkemehlgruppe beträgt die Differenz +70 Cal.; dieses „entspricht der Bildungswärme von einem Molekül festem „Wasser oder +70,4 Cal.“

Bei meinen Zahlen ist die Differenz der Bildungswärmen in der Dextrose- und Stärkemehlgruppe +73,4 Cal.

„Es walten hier genau dieselben Beziehungen, welche „sich nach den Untersuchungen Berthelot's zwischen dem „Aethylalkohol und dem Aethyläther ergeben haben. Wenn „man den Messungen bei den Kohlehydraten den höchsten „Grad von Genauigkeit geben könnte, so ist es wahrscheinlich, „dass man hier eine geringe Wärmeabsorption, wie bei der „Bildung der Aether, beobachten würde.“

Nach meinen Bestimmungen ergiebt sich die Bildungswärme von 1 Mol. Alkohol[1]) zu 70,4 Cal., von 1 Mol. Aether[2]) zu 69,4 Cal., wir haben demnach die Gleichung:

$$\begin{array}{lll} 2C_2H_6O = C_4H_{10}O + H_2O \text{ (flüssig)} & \ldots & -2{,}4 \text{ Cal.} \\ 140{,}8 \quad 69{,}4 + 69 & & \end{array}$$

Oder:

$$\begin{array}{lll} C_6H_{12}O_6 = C_6H_{10}O_5 + H_2O \text{ (fest)} & \ldots & -3{,}0 \text{ Cal.} \\ 316{,}1 \quad 242{,}7 + 70{,}4 & & \end{array}$$

Unter Benutzung von Berthelot's Zahlen nimmt letztere Gleichung folgenden Werth an:

$$\begin{array}{lll} C_6H_{12}O_6 = C_6H_{10}O_5 + H_2O \text{ (fest)} & \ldots & +0{,}4 \text{ Cal.} \\ 300 \quad 230 + 70{,}4 & & \end{array}$$

„2. Beim Vergleich der Bildungswärme der sechs-
„säurigen Alkohole, der Mannitgruppe, mit der der Körper
„der Dextrosegruppe, welche man als deren primäre Aldehyde
„betrachten kann, ergiebt sich eine Differenz von +18 Cal.
„für die Wärme, welche bei der Verbindung von 2 At. Wasser-
„stoff mit den Aldehyden frei wird:

$$\text{„}C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6 \quad \ldots \quad +18 \text{ Cal.}$$

„Diese Zahl entspricht der Bildungswärme des Aethylalkohols
„aus dem Aldehyd:

$$\text{„}C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O \quad \ldots \quad +14 \text{ Cal.}$$

„Daraus folgt, dass die Oxydation, durch welche Mannit in
„Dextrose verwandelt wird, nach folgender Gleichung verläuft:

$$\text{„}C_6H_{14}O_6 + O = C_6H_{12}O_6 + H_2O \quad \ldots \quad +51 \text{ Cal.“}$$

Setze ich meine Zahlen in obige Gleichungen ein, so gestalten sie sich folgendermassen:

$$\begin{array}{lll} C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6 & \ldots & +16{,}8 \text{ Cal.} \\ C_6H_{14}O_6 + O = C_6H_{12}O_6 + H_2O & & +52{,}2 \text{ „} \end{array}$$

Zu einem Vergleich mit der Reaction, welche die Umwandlung des Aldehyds in Aethylalkohol ausdrückt, fehlt mir die Bestimmung des Wärmewerthes des Aldehyds. An Stelle derselben kann ich die Umwandlung des Benzaldehyds in Benzylalkohol bringen. Es ist die Bildungswärme

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 424.
[2]) Das. 35, 138.

des Benzaldehyds[1]) 23,2 Cal., die des Benzylalkohols 38,7 Cal., folglich ist:

$C_7H_6O + H_2 = C_7H_8O$ . . . +15,5 Cal.
$C_7H_8O + O = C_7H_6O + H_2O$ +53,5 „

Bis hierher verlaufen daher alle Precesse in völlig gleichem Sinne, die gefundenen Zahlen können als identisch betrachtet werden.

„3. Bei der alkoholischen Gährung wird eine durch „folgende Gleichung ausdrückbare Wärmemenge frei:

„$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ . . . +29 Cal.“

Hier gehen unsere Beobachtungen erheblich auseinander. Bei Benutzung meiner Zahlen ergiebt sich nur +12,7 Cal. Der Grund hierfür liegt in dem Umstand, dass die von Berthelot und von mir benutzten Zahlen für den Wärmewerth des Alkohols wesentlich gleich sind, während die Verbrennungswärme der Dextrosegruppe bei Berthelot um 16,6 Cal. höher ist als bei mir. Um die Grösse dieser Zahl müssen unsere beiden Rechnungen von einander abweichen.

Vor dem Uebergange zur Besprechung der weiteren Verbindungen sei es gestattet, die Grösse zu erforschen, um welche Zahlen nach gleicher Methode, aber von verschiedenen Beobachtern, ermittelt, von einander abweichen können. Als Beispiele seien die von Berthelot mitgetheilten Verbrennungswärmen für Benzoësäure und Naphtalin gewählt, Zahlen, welche, jede für sich, den Mittelwerth einer, von Verschiedenen ausgeführten Beobachtungsreihe darstellen. Die erste Zahl sei jedesmal als 100 bezeichnet.

	Verbrennungswärme	
Benzoësäure	771,3 Cal. . . .	100
„	773,4 „ . . .	100,27
„	774,8 „ . . .	100,45
Naphtalin	1240,1 Cal. . . .	100
„	1241,1 „ . . .	100,08
„	1245,0 „ . . .	100,39

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 3.

Die grösste absolute Abweichung beträgt also hier 0,45% oder die Abweichung vom Mittel nicht mehr als ±2 pro mille. Berthelot hat sich das grösste Verdienst um die Wissenschaft erworben, indem er eine Methode geschaffen hat, bei deren Anwendung die Resultate der verschiedenen Forscher in absoluter, wie in relativer Hinsicht streng vergleichbar sind. Die Methode bietet ausserdem, gegenüber allen anderen, den grossen Vorzug, dass sie für jede Art von Substanz, für feste, für flüssige, für schmelzbare und nicht schmelzbare, für flüchtige und nicht flüchtige Körper gleich anwendbar ist, wodurch wir in Stand gesetzt werden, künftig bei der Untersuchung der verschiedensten Verbindungen das gleiche Verfahren einhalten zu können.

Bei meinen bisherigen Forschungen mussten zwei verschiedene Methoden zur Verwendung kommen. Anfangs, bis zur Abhandlung V, bediente ich mich der Kaliumchlorat-Methode, später, von Abhandlung VI an, habe ich die Substanzen in freiem Sauerstoff verbrannt.

Die Anwendung der Kaliumchlorat-Methode, mit deren Ausbildung ich mich seit dem Jahre 1877 beschäftigt habe, war durch den Ausgangspunkt meiner Arbeiten geboten. Letzterer betraf die Ermittelung des Wärme-, resp. Kraftwerthes der dem Organismus der Thiere dienenden Nährstoffe und deren Zersetzungsprodukte, welche im Stoffwechsel des Körpers entstehen. Zur Ausführung der Untersuchung der hier in Betracht kommenden festen, meist nicht unzersetzt, oder doch erst bei hoher Temperatur schmelzbaren Körper stand damals nur eine Methode zur Verfügung: die Kaliumchlorat-Methode von Lewis Thomson, deren sich Frankland früher bedient hatte.

Diese empfahl sich, nach der von Frankland von ihr gelieferten Beschreibung, durch leichte Ausführbarkeit und einfachen Apparat. Die Mängel der ursprünglichen Form der Methode wurden zwar bald erkannt[1]), es bedurfte jedoch Jahre voll Mühe und Arbeit, bis sie genügend vervollkommnet war, um als brauchbar gelten zu können.[2]) Diese

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 115.

[2]) Landw. Jahrb. 13, 513.

Methode hat jedoch den Uebelstand, dass sie nur zur Bestimmung des Wärmewerthes von solchen Substanzen zu benutzen ist, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, oder aber in nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen überzuführen sind. Dazu kommt noch, dass einzelne Substanzen, obgleich ihr Siedepunkt sehr hoch liegt, doch ein ausserordentlich hohes Verdampfungsvermögen, sobald sie mit anderen Gasen gemischt sind, besitzen. Hierher gehören die Paraffine, das Naphtalin und wahrscheinlich Anthracen, Kampher u. A. Es ist bekannt, welche Schwierigkeit, beim technischen Betrieb der Paraffingewinnung, die Condensation des über 300° siedenden Paraffins macht, wie schwer es ist das erst bei 218° siedende Naphtalin, bei der Leuchtgasfabrikation, aus dem Gemisch der anderen Gase zu verdichten. Bei der Kaliumchlorat-Methode werden die zu verbrennenden Substanzen in Dampf verwandelt, dem Dampfe mischt sich ein grosses Volum von gleichzeitig entwickeltem Sauerstoff und von gebildeter Kohlensäure bei, die bei der kurzen Dauer der Berührung und der fast momentan erfolgenden Abkühlung des Gas- und Dampfgemisches, (die vollständige Dauer der Verbrennung erfordert nur etwa 30 Secunden), sehr leicht einen Theil der Dämpfe unverbrannt fortführen können. Dies ist unzweifelhaft bei meinen ersten Verbrennungen des Naphtalins[1]) geschehen, für welche der Wärmewerth von 1189,8 Cal. gefunden wurde, während neuere, in freiem Sauerstoff ausgeführte Bestimmungen 1231,5 Cal. ergaben.[2]) Aehnliche Differenzen ergaben sich für das Thymol.[3]) Gleiches wird auch beim Anthracen und bei den Paraffinen der Fall sein. Die Bestimmungen dieser Körper sind daher zu verwerfen, und es ist die Verwendung der Kaliumchlorat-Methode auf solche Substanzen zu beschränken, welche nicht unzersetzt flüchtig sind.

Um meine Untersuchungen auf flüchtige Körper ausdehnen zu können, bezog ich von Salleron's Nachfolger

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 295.
[2]) Noch nicht publicirt.
[3]) Dies. Journ. [2] **34**, 319.

in Paris einen Favre-Silbermann'schen Apparat. Dieser erwies sich aber so unglaublich schlecht gearbeitet, dass ich ihn, nach vielfachen Bemühungen ihn in brauchbaren Zustand zu versetzen, unbenutzt verwerfen musste.

Inzwischen (1879) war Berthelot's Verbrennungskammer[1]) und (1882) Louguinine's[2]) Modification des Apparates zur Verbrennung in freiem Sauerstoff bekannt geworden. Ich zögerte nicht, mich in Besitz dieser verbesserten Apparate zu setzen und habe mich derselben bei allen Bestimmungen, welche von Abhandlung VI an publicirt worden sind, bedient, soweit die Beschaffenheit der Substanz die Verwendung dieser Methode zuliess.

Dabei habe ich es nicht unterlassen, so oft wie möglich eine Controlle beider Methoden vorzunehmen und diese Controlle ist weiter ausgedehnt, indem Louguinine[3]), ohne Kenntniss von meinen vorangehenden Bestimmungen zu haben, fast die ganze Reihe der Fettsäuren in freiem Sauerstoff verbrannt hat, während ich die Wärmewerthe der Fettsäuren[4]) aus den bei der Verbrennung ihrer Silbersalze mittelst Kaliumchlorat gefundenen Zahlen abgeleitet hatte. Ich stelle die gefundenen Resultate hier zusammen und berechne die Verhältnisszahlen, wobei die mit Kaliumchlorat gefundenen jedesmal = 100 gesetzt sind. Die Bestimmungen, welche oben schon als fehlerhaft bezeichnet sind, sind dabei ausgeschlossen.

Eigne Untersuchungen.

	Verbrennung mittelst Kaliumchlorat	freiem Sauerstoff	Verhältnisszahl
	Cal.	Cal.	
Phenol[5])	722,0	725,3	100,46
Benzoësäure[6])	766,3	770,5	100,42
Salicylsäure[7])	712,4	722,8	101,46

[1]) Méchanique chimique **1**, 241.
[2]) Ann. Chim. [5] **27**, 347.
[3]) Compt. rend. **102**, 1240; Ann. Chim. [6] **11**, 220.
[4]) Dies. Journ. [2] **32**, 407. [5]) Das. **33**, 464. [6]) Das. **31**, 1.
[7]) Die neuere Bestimmung für Salicylsäure ist noch nicht publicirt. Sie ist abgeleitet aus der Verbrennung ihres Methyl-, Aethyl- und Propyläthers.

Eigne Untersuchungen. Louguinine.

	Verbrennung mittelst Kaliumchlorat Cal.	Verbrennung mittelst freiem Sauerstoff Cal.	Verhältnisszahl
Propionsäure	367,9	366,9	99,71
Buttersäure	522,7	524,8	100,40
Isobuttersäure		517,8	99,07
Valeriansäure	676,7	674,0	99,60
Capronsäure	831,2	830,2	99,87
Oenanthsäure	985,6 (ber.)	984,5 (ber.)	99,89
Caprylsäure	1140,0	1138,7	99,88
Nonylsäure	1294,8 (ber.)	1287,4	99,43
Caprinsäure	1449,5	1444,8 (ber.)	99,68
Laurinsäure	1747,6	1759,7	100,69
Myristinsäure	2053,8	2061,7	100,39
Palmitinsäure	2361,9	2371,8	100,42
Stearinsäure	2677,8	2681,8 (ber.)	100,15
Trimyristin	6559,4	6607,9	100,74
Glycerin	397,2	392,5	98,82
		Mittel aller Verhältnisszahlen	100,06

Die Kaliumchlorat-Methode liefert daher da, wo sie überhaupt verwendbar ist, im Wesentlichen die gleichen Werthe, wie die Verbrennung in freiem Sauerstoff.

Es erübrigt nun noch, die weiteren von Berthelot durch Verbrennen in comprimirtem Sauerstoff gefundenen Zahlen mit den meinigen zu vergleichen.

	Berthelot	Stohmann		
		Art der Verbrennung		
		O	$KClO_3$	Verhältnisszahl
	cal.	cal.	cal.	
Benzol, flüssig	776,0	779,5	—	99,56
Phenol, fest	735,3	725,3	—	101,38
Hydrochinon	684,9	—	670,1	102,21
Pyrogallol	633,3	—	616,3	102,76
Benzoësäure	772,8	770,5	—	100,30
Salicylsäure	735,0	722,8	—	101,69
Naphtalin	1242,7	1231,5	—	100,91

Für die Beziehungen der sechs ersten Körper zu einander stellt Berthelot folgende Gleichungen auf:

C_6H_6 (fest) + O = $C_6H_5(OH)$ (fest) . . .	36,8	Cal.
$C_6H_5.COOH$ + O = $C_6H_4(OH)COOH$ . . .	37,8	„
$C_6H_5(OH)$ + O = $C_6H_4(OH)_2$	52,2	„
$C_6H_4(OH)_2$ + O = $C_6H_3(OH)_3$	51,6	„

„Die fast völlige Gleichheit der beiden letzten Zahlen beweist die Aehnlichkeit der aufeinander folgenden Reactionen, durch welche das Phenol in Hydrochinon und in Pyrogallol verwandelt wird. Aber die erste Gruppe der Metamorphosen, die der Umwandlung des Benzols in Phenol und die der Benzoësäure in Salicylsäure, hat einen etwas verschiedenen Charakter. Letzterer entspricht übrigens in seinem Zahlenwerth der Verwandlung des Methans in Methylalkohol."

Setze ich meine Zahlen in obige Gleichungen ein, so verschwindet der verschiedene Charakter der ganz analogen Processe vollständig, wir erhalten dann:

C_6H_6 + O = $C_6H_5(OH)$	53,6	Cal.
C_6H_5COOH + O = $C_6H_4(OH)COOH$ . . .	52,0	„
$C_6H_5(OH)$ + O = $C_6H_4(OH)_2$	53,5	„
$C_6H_4(OH)_2$ + O = $C_6H_3(OH)_3$	53,8	„

Es steht dies in vollstem Einklange mit dem, was ich in meiner Abhandlung VIII[1]) für die ganze Reihe der Oxybenzole gezeigt habe. Diese unterscheiden sich vom Benzol für jedes eintretende Sauerstoffatom, oder was dasselbe ist, für jeden Ersatz eines Wasserstoffatomes durch eine Hydroxylgruppe, um eine Abnahme ihrer Verbrennungswärme, resp. um eine Zunahme ihrer Bildungswärme von 53,6 Cal.

Ferner, berechne ich mit meinen Zahlen die Beziehungen der Bildungswärme zwischen Benzol und Benzoësäure, so erhalte ich:

$$C_6H_6 \text{ (fest)} + CO_2 = C_6H_5COOH \ldots -6{,}8 \text{ Cal.}$$

Nach Berthelot und Werner[2]) ist die Wärmetönung bei dem ganz analogen Process:

$$C_6H_5(OH) + CO_2 = C_6H_4(OH)COOH \quad -6{,}32 \text{ Cal.}$$

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 470.

[2]) Compt. rend. **101**, 290.

Aus der Uebereinstimmung der Resultate, welche sich bei der Aufstellung der meisten Bildungsgleichungen findet, ergiebt sich, dass beide Zahlenreihen, die von Berthelot, wie die meinigen, relativ richtig, d. h. jede unter sich vergleichbar sind, während die absoluten Werthe bei Berthelot immer grösser als die meinigen sind. Worauf dies beruht, ist vorläufig nicht klar zu stellen. Doch hoffe ich später in der Lage zu sein, hierfür eine befriedigende Erklärung geben zu können, da ich meine Untersuchungen unter Anwendung der Berthelot'schen Methode zu wiederholen beabsichtige.

Leipzig, im Juli 1887.

Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids;

mitgetheilt

von

A. Weddige.

I. Ueber Acetyl-o-Amidobenzamid und einige Derivate desselben;

von

A. Weddige.

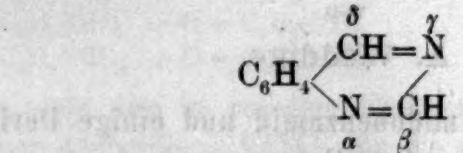
In Bd. 31, S. 124 dies. Journ. habe ich in einer vorläufigen Mittheilung zwei Verbindungen beschrieben, welche durch Verlust von 1 Mol. Wasser aus dem Formyl- und Acetyl-o-Amidobenzamid entstehen. Wie schon damals angedeutet wurde, kann man diese Anhydroverbindungen als Abkömmlinge eines mit dem Cinnolin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ N=N\end{matrix}\right.$ und Chinoxalin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N=CH\\ N=CH\end{matrix}\right.$ isomeren Körpers, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=N\\ N=CH\end{matrix}\right.$ betrachten, und beispielsweise dem Acetylderivat die Formeln $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\ N=C-CH_3\end{matrix}\right.$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-N\\ NH=C-CH_3\end{matrix}\right.$ zulegen.

Um dieser Anschauung eine experimentelle Grundlage zu geben, habe ich das Acetyl-o-Amidobenzamid einer eingehenden Untersuchung unterworfen, und Hrn. Körner veranlasst, das Benzoylderivat in analoger Weise zu prüfen.

Die Untersuchung erstreckte sich hauptsächlich nach zwei Richtungen, 1. die Constitution der Anhydroverbindungen fest zu stellen, 2. dieselben in sauerstofffreie Körper überzuführen.

In Folgendem theile ich zunächst die in erster Richtung angestellten Versuche mit.

Um ein Nomenclaturprincip für einen Theil der neu dargestellten Verbindungen, besonders für die später zu beschreibenden sauerstofffreien zu gewinnen, nenne ich den mit dem Cinnolin und Chinoxalin isomeren Körper Chinazolin und bezeichne die Kohlenstoff- und Stickstoffatome desselben mit α, β, γ, δ, wie in dem beigefügten Schema angegeben ist.



Chinazolin.

Acetyl-o-amidobenzamid, $o\text{-}C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases}$.

Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen von 1 Mol. Acetanhydrid mit 2 Mol. o-Amidobenzamid. Es bildet, wie schon a. a. O. angegeben, dicke, glänzende, farblose Nadeln, welche unter Abspaltung von Wasser bei 170°—171° schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem, wird nur spärlich von Aether, Benzol und Chloroform gelöst. Von siedendem Wasser wird es ebenfalls ziemlich leicht aufgenommen, und, falls das Kochen nicht zu lange fortgesetzt ist, unverändert wieder abgeschieden. Bei längerem Kochen geht es jedoch vollständig in das unten beschriebene Anhydrid über. Von Alkalien wird es ebenfalls unter Bildung von Salzen des Anhydrids gelöst. Von Mine-

ralsäuren, z. B. Salzsäure, wird es zuerst unverändert gelöst; bei längerem Kochen tritt jedoch vollständige Zersetzung in seine Componenten ein. Die Analyse des Acetyl-o-amidobenzamids wurde bereits Bd. 31 dies. Journ. S. 124 mitgetheilt.

Bildung und Darstellung des Anhydro-acetyl-o-amidobenzamids aus Acetyl-o-amidobenzamid.

Das Acetyl-o-amidobenzamid spaltet ungemein leicht Wasser ab, und geht in das Anhydrid $C_9H_8N_2O$ über:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases} = H_2O + C_9H_8N_2O.$$

Die Wasserabspaltung erfolgt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, durch Auflösen in Alkalien und durch längeres Kochen mit Wasser.

Darstellung durch Erhitzen. Um die Acetylverbindung in das Anhydrid überzuführen, erhitzt man dieselbe im Oelbad auf 230°—240° bis keine Wasserabscheidung mehr erfolgt. Die Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten und schmilzt dann bei 232°—233° (nicht bei 228° wie früher angegeben.) Die Analyse derselben wurde bereits Bd. 31, S. 125 mitgetheilt.

Darstellung durch Einwirkung von Alkalien. Acetyl-o-amidobenzamid löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in wässriger Kali- oder Natronlauge. Auf Zusatz von Säuren, z. B. Salzsäure, fällt jedoch nicht die ursprüngliche Substanz, sondern deren Anhydrid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften aus. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige der isatinsauren Salze, welche ebenfalls durch Säuren unter Bildung des Anhydrids der Isatinsäure, des Isatins, zersetzt werden. Es schien mir deshalb interessant, festzustellen, ob sich beim Lösen von Acetyl-o-amidobenzamid in Alkalien zuerst ein Salz dieses Körpers bildet, welches auf Zusatz von Säuren Wasser abspaltet und in das Anhydrid übergeht oder ob direct ein Salz des Anhydrids entsteht. Zur Darstellung des Kalisalzes wurde 1 Mol. chemisch reines Aetzkali in Wasser gelöst mit

1 Mol. Anhydrid erwärmt, ohne dass es jedoch gelang, die dabei entstehende klare Lösung zum Krystallisiren zu bringen. Aehnliche Misserfolge müssen bei dem Versuch, das Natronsalz darzustellen, verzeichnet werden. Dagegen gelang die Darstellung eines Silbersalzes. Versetzt man die aus 1 Mol. Kali und 1 Mol. Anhydrid mittelst Wasser dargestellte Lösung mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein weisser, anfangs voluminöser Niederschlag, welcher sich beim Kochen bald pulverig absetzt. Derselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und im Exsiccator 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

I. 0,5554 Grm. Substanz, 2 Stunden auf 105° erhitzt, verloren 0,0037 Grm. und gaben beim Glühen 0,220 Ag.

II. 0,5326 Grm. Substanz, 2 Stunden auf 105° erhitzt, verloren 0,0022 Grm. und gaben beim Glühen 0,2066 Ag.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_9H_7N_2OAg$.	$C_9H_7N_2OAg+H_2O$	I.	II.
Ag	40,45	37,89	39,87	39,64.

Wenn auch die obigen Zahlen etwas zu klein ausgefallen sind, so darf man doch wohl annehmen, dass die Silberverbindung des Anhydrids vorliegt, dass also bereits beim Auflösen des Acetyl-o-amidobenzamids in Alkalien das Anhydrid gebildet wird. Der Vorgang kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases} + KOH = C_9H_7N_2OK + H_2O.$$

Versuche, die Alkalisalze in alkoholischer Lösung darzustellen, hatten besseren Erfolg. Vermischt man eine warme, alkoholische Lösung von Aetzkali mit einer ebensolchen Lösung von Acetyl-o-amidobenzamid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte, so setzen sich aus der Anfangs klaren Lösung beim Erkalten lange, seideglänzende Nadeln ab. Dieselben enthalten Krystallalkohol und lösen sich in Wasser, aus welchem mit salpetersaurem Silber der weisse Niederschlag des oben erwähnten Silbersalzes gefällt wird.

Darstellung durch Einwirkung von Wasser.

Das Acetyl-o-amidobenzamid löst sich, wie schon erwähnt, in heissem Wasser auf und scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu lange erwärmt wird, beim Erkalten in derben Prismen wieder aus, deren Schmelzpunkt unverändert bei 171°—172° gefunden wurde. Erhitzt man jedoch die Lösung einige Zeit zum Kochen (1 Grm. Substanz wurde mit 60 Ccm. Wasser etwa 5 Minuten gekocht), so wird das Anhydrid gebildet und beim Erkalten in weissen, seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 232°—233° liegt, abgeschieden.

Darstellung des Anhydrids aus o-Amidobenzoësäureäthyläther.

Der Aether wurde nach Angabe von Kolbe[1]) durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Isatosäure und Zersetzen des gebildeten salzsauren Salzes mit Wasser dargestellt. Zur Ueberführung in die Acetylverbindung wurden 2 Mol. des Aethers mit 1 Mol. Acetanhydrid zusammengebracht und das unter Erwärmen entstandene Produkt durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol gereinigt.

Analyse:

0,1296 Grm. Substanz gaben 8,4 Ccm. N bei 20° und 744 Mm. B.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHCOCH_3\end{cases}$:		Gefunden:
N	6,76	7,03

Der Acetyl-o-amidobenzoësäureäthyläther krystallisirt beim Erkalten der gesättigten alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Nadeln; beim langsamen Verdunsten in ziemlich grossen, durchsichtigen Tafeln. Er ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich, weniger in wasserhaltigem. Der Schmelzpunkt liegt bei 61°—62°.

Wird das Acetylderivat mit alkoholischem Ammoniak auf 150°—160° erhitzt, so bleibt es unverändert, wendet man statt des alkoholischen wässriges Ammoniak an, so entsteht direct das Anhydrid, welches durch einmaliges Umkrystal-

[1]) Dies. Journ. **30**, 474.

lisiren aus heissem Alkohol in weissen, bei 232°—233° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

Analyse:

0,0578 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. N bei 19° und 749 Mm. B.

Berechnet für $C_9H_8N_2O$:		Gefunden:
N	17,5	17,8.

Die Entstehung des Anhydrids entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHCOCH_3\end{cases} + NH_3 = C_9H_8N_2O + C_2H_5OH + H_2O.$$

Die Bildung ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass der Aether unter dem Einflusse des Ammoniaks zuerst in das Acetylamidobenzamid übergeht, welches dann beim Erhitzen mit Wasser, wie vorhin angegeben, in das Anhydrid übergeführt wird.

Eigenschaften des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids.

Dasselbe krystallisirt in reinem Zustande in blendend weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 232°—233° ohne Zersetzung schmelzen. Das durch Erhitzen von Acetyl-o-amidobenzamid dargestellte Anhydrid ist immer gelb gefärbt und verliert auch durch mehrfaches Umkrystallisiren diese Farbe nicht. Durch Sublimation wird es jedoch rein weiss erhalten. Der Siedepunkt liegt oberhalb 350°.

Das Anhydrid ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem. Es ist schwer löslich in Benzol, Aether und Chloroform. Von heissem Wasser wird es leicht aufgenommen. Es scheidet sich beim Erkalten in dicken Prismen wieder aus, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Das Wasser entweicht allmählich beim Liegen an der Luft, leicht bei 100°.

Wasserbestimmung:

1,0872 Grm. Substanz verloren bei 102° 0,1103 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_9H_8N_2O + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	10,1	10,1.

Das Anhydrid ist leicht löslich in wässrigen Alkalien, aus welchen es durch verdünnte Säuren wieder abgeschieden

wird. Es löst sich ebenfalls in stärkeren Säuren, z. B. in verdünnter Salzsäure, und wird durch wässriges Ammoniak vollständig wieder ausgefällt.

Salze des Anhydrids. Das Anhydrid bildet mit Säuren, sowie mit Basen Salze.

Salzsaures Salz, $C_9H_8N_2O.HCl$. Dasselbe scheidet sich beim Abdampfen der Lösung des Anhydrids in Salzsäure in langen, hellgelben oder weissen Nadeln ab, welche wasserfrei sind. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Analyse:

0,1662 Grm. Substanz gaben 21,2 Ccm. N bei 16° u. 745 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O.HCl$:	Gefunden:
N	14,24	14,39.

Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, so entstehen orangerothe, ziemlich grosse Krystalle eines Doppelsalzes.

Fügt man zu der Lösung des Chlorhydrats chromsaures Kalium, so entsteht ein ziemlich schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag von dunkelrother Farbe. Die Alkalisalze des Anhydrids werden durch Einwirkung wässriger oder alkoholischer Alkalien auf das Anhydrid oder auf Acetyl-o-amidobenzamid gebildet. Eine Lösung von 1 Mol. Anhydrid und 1 Mol. Kali in Wasser giebt mit folgenden Metallsalzen Niederschläge.

Schwefelsaures Kupfer giebt einen blauen, unlöslichen Niederschlag. — Quecksilberchlorid giebt einen weissen, krystallinischen, unlöslichen Niederschlag. — Zinnchlorür erzeugt einen farblosen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich beim Kochen auf, und wird beim Frkalten in kleinen Prismen wieder ausgeschieden. — Platinchlorür giebt nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag. In heissem Wasser löslich. — Salpetersaures Silber giebt einen anfangs voluminösen Niederschlag, welcher sich beim Kochen als weisses Pulver absetzt. (S. ob.)

Methyläther des Anhydrids. Wird 1 Mol. Anhydrid oder Acetyl-o-amidobenzamid mit 1 Mol. Aetzkali und 1 Mol. Jodmethyl in Alkohol gelöst, am Rückflusskühler

gekocht, oder im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so scheiden sich sehr bald Jodkaliumkrystalle ab, und nach 2—3 Stunden ist die Reaction beendet. Die etwas braungefärbte alkoholische Flüssigkeit wird abfiltrirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand, welcher nach und nach krystallinisch erstarrt, mit heissem Wasser, in welchem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen und bis zur Entfärbung mit etwas Thierkohle gekocht. Aus der entfärbten Lösung setzen sich nach dem Eindampfen lange, seideglänzende Nadeln der neuen Verbindung ab. Dieselbe ist wasserhaltig und wurde daher zur Analyse bei 105° getrocknet.

Analyse:

0,2397 Grm. Substanz gaben 0,6013 Grm. CO_2 und 0,1293 Grm. H_2O.
0,1842 Grm. Substanz gaben 26,8 Vol. N bei 24° und 754 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_7N_2O \cdot CH_3$	Gefunden:
C	68,96	68,50
H	5,73	5,97
N	16,08	16,1

Der Methyläther krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, seideglänzenden Nadeln, welche wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 108°—109° schmelzen. Die Krystalle verwittern schon an der Luft und werden dabei trübe. Er ist sehr leicht löslich in kaltem und warmem Alkohol, weniger in Aether und Benzol. Die wässrige Lösung schmeckt bitter. Er löst sich leicht in Säuren und bildet damit Salze. Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen Prismen. Der Aether bleibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170°—180° unverändert.

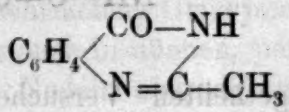
Constitution des Anhydrids.

Die Abspaltung von Wasser aus dem Acetyl-o-amidobenzamid lässt sich durch eine der beiden folgenden Gleichungen ausdrücken:

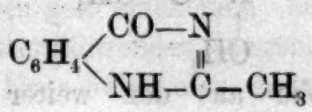
I. $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO-N\\NH-C-CH_3\end{cases}$ (mit Doppelbindung C=N)

II. $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\N=C-CH_3\end{cases}$ (mit Doppelbindung N=C)

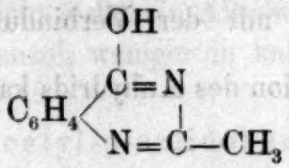
Es ist ausserdem die Möglichkeit gegeben, dass die Pseudooxyverbindungen,



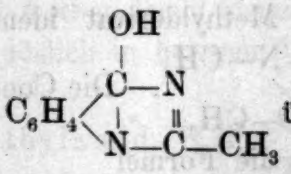
und



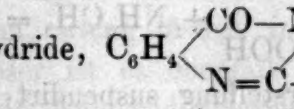
in die Oxyverbindungen,

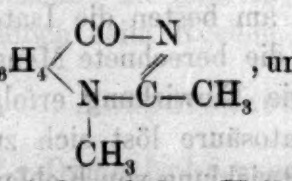


und

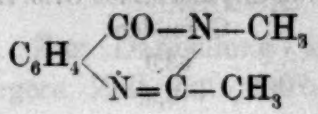


übergehen.

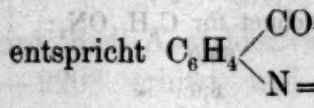
Um zunächst festzustellen, welche Wasserstoffatome mit dem Sauerstoffatom als Wasser austreten, habe ich die beiden isomeren Methylderivate des o-Amidobenzamids, das o-Amidobenzmethylamid, $C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NH_2\end{cases}$, und das o-Methylamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCH_3\end{cases}$, dargestellt und in die entsprechenden Acetylverbindungen, $C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NHCOCH_3\end{cases}$, resp. $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NCH_3COCH_3\end{cases}$, übergeführt. Die Acetylverbindungen wurden dann in die Anhydride,  und



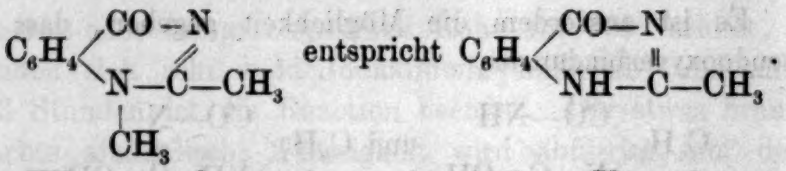
, umgewandelt und diese mit dem aus Jodmethyl und dem Kaliumsalz des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids dargestellten Methylderivat verglichen. Die Identität des letzteren mit einem dieser Methylanhydride ergab die Stellung des Methyls und dementsprechend auch diejenige des durch Methyl ersetzbaren Wasserstoffatoms im Anhydroacetyl-o-amidobenzamid.

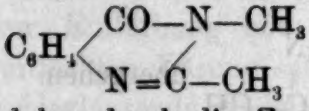


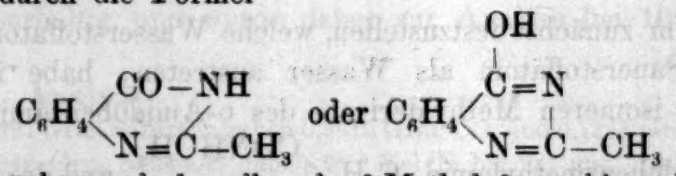
entspricht



,



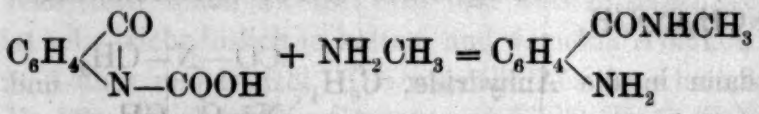
Wie aus den weiter mitgetheilten Versuchen hervorgeht, ist das aus dem Anhydroacetyl-o-amidobenzamid dargestellte Methylderivat identisch mit der Verbindung,  . Die Constitution des Anhydrids kann daher durch die Formel



ausgedrückt, und dasselbe als β-Methyl-δ-oxychinazolin bezeichnet werden.

o-Amidobenzmethylamid,

Dasselbe entsteht durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Methylamin auf Isatosäure:



Zur Darstellung suspendirt man am besten die Isatosäure in Alkohol und fügt allmählich die berechnete Menge alkoholischen Methylamins hinzu. Die Einwirkung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur; die Isatosäure löst sich zunächst klar auf, dann erfolgt unter Entwicklung von Kohlensäure die Bildung des Amids, von welchem sich jedoch nur ein kleiner Theil ausscheidet. Der Alkohol wird dann auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Analyse:

0,2315 Grm. Substanz gaben 0,5435 Grm. CO_2 und 0,1436 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
C	64.0	63,9
H	6,6	6,9.

Das o-Amidobenzmethylamid krystallisirt aus heissem Benzol meistens in zolllangen, dicken Prismen, welche auch nach mehrfachem Umkrystallisiren gelb erscheinen; bisweilen wird es auch in dünnen, perlmutterglänzenden, langen, federartigen Nadeln abgeschieden. Es scheint also dimorph zu sein. Der Schmelzpunkt liegt bei 79°—80°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Benzol, weniger in kaltem, löslich in heissem Wasser.

Acetyl-o-amidobenzmethylamid, $C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NHCOCH_3\end{cases}$.

Bringt man 1 Mol. Acetanhydrid mit 2 Mol. o-Amidobenzmethylamid zusammen, so verflüssigt sich das Gemisch unter Erwärmen und erstarrt dann zu einem Krystallkuchen der neuen Verbindung. Dieselbe wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten.

Analyse:

0,1659 Grm. Substanz gaben 21,6 Ccm. N bei 17° und 742 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	14,6	14,6.

Das Acetyl-o-amidobenzmethylamid krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden Prismen, welche bei 171°—172° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, wenig löslich in Aether und Benzol. In heissem Wasser ist es ebenfalls löslich, wird jedoch beim Kochen in sein Anhydrid übergeführt.

Anhydroacetyl-o-amidobenzmethylamid.

β-γ-Dimethyl-δ-pseudoxychinazolin, $C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\N=C-CH_3\end{cases}$.

Das Acetyl-o-amidobenzamid geht durch Erhitzen für sich, beim Kochen mit Wasser und Alkalien in das Anhydrid über.

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NHCH_3\\NHCOCH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\N=C-CH_3\end{cases} + H_2O.$$

Zur Darstellung wird das Acetylderivat im Oelbad längere Zeit auf 200°—220° erhitzt und das Produkt

durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, oder man kocht das Acetylderivat längere Zeit mit Wasser und lässt es erkalten. In beiden Fällen erhält man seideglänzende Nadeln, welche mit Krystallwasser bei 70°, wasserfrei bei 107° – 108° schmelzen, welche also denselben Schmelzpunkt wie der Methyläther des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids besitzen. Auch in allen seinen sonstigen Eigenschaften stimmt das Anhydrid vollständig mit der Methylverbindung überein. Nach der Analyse ist die Zusammensetzung ebenfalls dieselbe.

Analyse:

0,316 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,805 Grm. CO_2 und 0,1725 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	68,96	69,3
H	5,73	6,06.

Aus der Identität der Methylverbindung des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids mit dem Anhydrid des Acetyl-o-benzmethylamids ergiebt sich, dass auch die Constitution des ersteren durch die Formel $C_6H_4\begin{cases}CO-N-CH_3\\ N=C-CH_3\end{cases}$ ausgedrückt werden muss, und dass dementsprechend der ursprünglichen Anhydroverbindung die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ N=C-CH_3\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}C(OH)\\ CO=N\\ N=C-CH_3\end{cases}$$

zukommt. Die Versuche, welche zur Entscheidung dienen sollen, ob in dem Anhydrid die Oxyverbindung oder Pseudooxyverbindung vorliegt, sind noch nicht abgeschlossen. Ich hoffe jedoch bald darüber berichten zu können.

o-Methylamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\ NHCH_3\end{cases}$.

Werden gleiche Moleküle o-Amidobenzamid und Jodmethyl in Alkohol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, so scheiden sich schon nach einigen Tagen grosse,

glänzende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Methylamidobenzamid ab. Noch leichter erfolgt die Bildung desselben beim Erhitzen im Rohr auf 100°. Zur Ueberführung in die freie Base wird das Salz von der Mutterlauge abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, und das ausfallende weisse Pulver aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält das Amid auf diese Weise in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 159°—160° schmelzen. Die Ausbeute ist schlecht.

Analyse:

0,3419 Grm. Substanz gaben 0,7992 Grm. CO_2 und 0,2074 Grm. H_2O.
0,1375 Grm. Substanz gaben 22,4 Ccm. N bei 756 Mm. B. u. 19°.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCH_3\end{cases}$:	Gefunden:
C	64,0	63,73
H	6,6	6,7
N	18,6	18,6.

Das o-Methylamidobenzamid ist leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem. Die Lösungen fluoresciren, besonders in verdünntem Zustande, schön blau. Wasser löst die Verbindung ebenfalls. Sie bildet leicht Salze. Beim Erhitzen mit $^1/_2$ Mol. Acetanhydrid entsteht das

Acetyl-o-methylamidobenzamid, $C^9H_4\begin{cases}CONH_2\\NCH_3COCH_3\end{cases}$,

welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wird.

Analyse:

0,1803 Grm. Substanz gaben 23,9 Ccm. N bei 745 Mm. B. u. 21°.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CHNH_2\\NCH_3COCH_3\end{cases}$:	Gefunden:
N	14,6	14,7.

Das Acetyl-o-methylamidobenzamid krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 155° schmelzen und darüber erhitzt leicht Wasser abgeben. Es ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem. Wenig löslich in Benzol und Aether.

Anhydroacetyl-o-methylamidobenzamid.

α-β-Dimethyl-δ-pseudooxychinazolin, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N\\ N=C-CH_3\\ \quad\;\; |\\ \quad\;\; CH_3\end{array}\right.$.

Wird das Acetylanhydrid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt sehr bald unter heftigem Sieden Wasserabspaltung, während sich die geschmolzene Substanz schwach gelb färbt. Sobald die Wasserbildung aufhört, lässt man erkalten und löst den Rückstand in heissem Wasser. Man erhält schwach gelb gefärbte Prismen, welche abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Dieselben sind wasserhaltig.

Analyse:

1,1612 Grm. Substanz verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 105° 0,2746 Grm. = 3 Mol. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2+3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	23,65	23,63.

0,1518 Grm. der bei 105° entwässerten Substanz gaben 21,8 Ccm. N bei 756 Mm B. und 20°.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N	16,09	16,17.

Die wasserhaltige Verbindung besitzt also die Formel:

$$C_{10}H_{10}N_2O + 3H_2O.$$

Die Entstehung des Anhydrids entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CONH_2\\ NCH_3COCH_3\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO=N\\ N-C-CH_3\\ \quad\;\; |\\ \quad\;\; CH_3\end{array}\right. + H_2O.$$

Als Abkömmling des Chinazolins kann dasselbe als α-β-Dimethyl-δ-pseudooxychinazolin bezeichnet werden.

Die neue Verbindung schmilzt wasserfrei bei 199°. Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird daher am besten aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet ein gut krystallisirendes salzsaures Salz. In ihren Eigenschaften ist sie vollständig verschieden von dem isomeren β-γ-Dimethyl-δ-pseudooxychinazolin.

Leipzig, Juli 1887.

II. Ueber das Benzoyl-o-Amidobenzamid;

von

M. Körner.

Darstellung von Benzoyl-o-Amidobenzamid.

In einem geräumigen Kolben von ungefähr 3 Lit. Inhalt wurden 30 Grm. o-Amidobenzamid, welches durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Isatosäure dargestellt war, in vollständig wasserfreiem Aether suspendirt und dann in kleinen Portionen 1 Mol. (30 Grm.) ebenfalls in absolutem Aether gelöstes Benzoylchlorid unter stetem Umschütteln zugesetzt; nach wenig Augenblicken gerieth der Aether ins Sieden, welches aufhörte, sobald die Umsetzung zwischen Benzoylchlorid und o-Amidobenzamid beendet war.

Nach dem Verjagen des Verdünnungsmittels blieb ein staubtrocknes, voluminöses Pulver zurück, welches noch stark nach Benzoylchlorid roch. Dasselbe wurde mit der 8 bis 10fachen Gewichtsmenge Wasser versetzt und einige Zeit gekocht, um das Chlorhydrat des o-Amidobenzamids, welches sich stets in grossen Mengen bildet, behufs dessen späterer Wiedergewinnung in Lösung zu bringen. Die Masse wurde nun auf ein Filter gebracht und abgesaugt. Den ungelöst gebliebenen Rückstand digerirte man ca. 2 Stunden mit einer stark verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron auf dem Wasserbade zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure. Das auf einem Filter gesammelte Produkt wurde dann mehrmals mit siedendem Wasser nachgewaschen, abgesaugt und erst auf dem Wasserbade, dann im Luftbade bei 110° getrocknet. 30 Grm. o-Amidobenzamid gaben 37 Grm. der neuen Verbindung.

Der so erhaltene Körper ist noch schwach gelb gefärbt, jedoch fast rein. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man denselben in langen, blendendweissen, verfilzten Nadeln, welche bei 218°—219° schmelzen.

Er wird beim Reiben so stark elektrisch, dass er nur schwer gepulvert werden kann.

Analyse:

0,092 Grm. Substanz gaben 0,238 Grm. CO_2 und 0,043 Grm. H_2O, entspr. 0,06491 Grm. C und 0,00479 Grm. H.

0,1825 Grm. Substanz lieferten bei 12° und 743 Mm. Druck, 18,2 Ccm. N oder 0,02111564 Grm. N.

Für die Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$ sind

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,00 %	C = 69,87 %
H = 5,00 „	H = 5,15 „
N = 11,66 „	N = 11,57 „
(O = 13,33 „)	(O = 13,33 „)

Die Zahlen stimmen für o-Benzoylamidobenzamid, welches nach der folgenden Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH(C_6H_5CO)\end{cases}.$$

Dasselbe ist in kaltem und heissem Wasser vollständig unlöslich, selbst bei andauerndem Sieden wird es kaum in Spuren aufgenommen. Alkohol von 50 % löst bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, bei Siedehitze nehmen 100 Theile ungefähr einen Theil von der Substanz auf. Siedendes Benzol und absoluter Alkohol sind die besten Lösungsmittel. Starke Mineralsäuren, auch Essigsäure, lösen in der Hitze beträchtliche Mengen. Bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure, noch leichter beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150°—160° wird die Benzoylverbindung unter Abscheidung von Benzoësäure zerlegt. In kochender Kali- und Natronlauge ist die Verbindung ebenfalls löslich. Auf Zusatz einer Säure wird jedoch nicht die ursprüngliche Substanz, sondern das unten beschriebene Anhydrid, $C_{14}H_{10}N_2O$, abgeschieden.

Verhalten des Benzoyl-o-amidobenzamids in der Hitze.

Wird o-Benzoylamidobenzamid in Portionen von je 20 Grm. in einer Kochflasche längere Zeit (ca. 1 Stunde) im Paraffinbade etwa 30°—40° über seinen Schmelzpunkt

erhitzt, so entweichen reichliche Mengen Wasser. Die Reaction ist als vollendet anzusehen, wenn sich auf einer, über die Mündung des Gefässes gehaltenen Uhrschale kein Anflug von Feuchtigkeit mehr zeigt.

Das auf diese Weise gewonnene Anhydrid war ein dunkelgrauer, strahlenförmig krystallinischer Kuchen, welcher sich fettig anfühlte. Zur Reindarstellung des Produktes wurde der Krystallkuchen möglichst fein zerrieben, einmal mit verdünnter heisser kohlensaurer Natronlösung behandelt, um die beim Erhitzen gebildete geringe Menge Benzoësäure zu entfernen, mit siedendem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das Pulver löste sich in viel siedendem, absolutem Alkohol, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf. Nach dem Erkalten gestand die Lösung zu einem consistenten Brei von sehr kleinen, gelb gefärbten Krystallnadeln. Von diesen wurde die Mutterlauge erst abgesogen, dann der letzte Rest durch die Presse entfernt. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle genügte zur vollständigen Reindarstellung. Die Nädelchen zeigten den Schmelzpunkt 233°—234°.

Analyse:

0,095 Grm. Substanz lieferten 0,2647 Grm. CO_2, entsprechend 0,0722 Grm. C und 0,042 Grm. H_2O, entsprechend 0,00468 Grm. H.

Für die Formel $C_{14}H_{10}N_2O$ sind

Berechnet:	Gefunden:
75,67 % C	75,41 %
4,50 „ H	4,88 „

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist der neue Körper durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus dem Benzoyl-o-amidobenzamid entstanden.

Als Abkömmling des Chinazolins $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{\delta}{C}H=\overset{\gamma}{N}\\ \underset{\alpha}{N}=\underset{\beta}{C}H\end{matrix}\right.$ kann es analog der Methylverbindung β-Phenyl-δ-oxychinazolin genannt werden.

Das β-Phenyl-δ-oxychinazolin löst sich weder in kaltem noch in siedendem Wasser, eine Eigenschaft, welche benutzt werden kann, dasselbe aus seinen alkoholischen Mutter-

laugen abzuscheiden. Verdünnter Alkohol löst in der Kälte erst nach längerem Stehen Spuren, auch bei Siedetemperatur vermag derselbe nur wenig aufzunehmen. Benzol, Chloroform und andere Lösungsmittel, hauptsächlich aber absoluter Alkohol lösen bei ihrer Siedetemperatur beträchtliche Mengen; letzterer annähernd im Verhältnisse 1 : 50. Der völlig reine Körper krystallisirt in mikroskopischen, schwach gelblich gefärbten, dünnen Nädelchen. Dieselben werden beim Reiben so stark elektrisch, dass sie beim Pulverisiren im Achatmörser zuweilen bis 10 Cm. hoch herausspringen, eine Eigenschaft, welche ein Einfüllen in das Wägeröhrchen unmöglich machte. Zur Analyse wurde das Anhydrid daher in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, dann mit Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet.

Wie schon gesagt ist β-Phenyl-δ-oxychinazolin in Natronlauge, ebenso in Kalilauge löslich. Der Versuch, ein Salz von constanter Zusammensetzung darzustellen, misslang wegen der wasseranziehenden Eigenschaften der Alkaliderivate. Bei einem derartigen Versuche krystallisirten aus einer sehr concentrirten Lösung von Anhydrid in wässriger Kalilauge nach längerem Stehen über Schwefelsäure prachtvolle, centimeterlange und millimeterdicke, vierseitige, durchsichtige Prismen aus, die aber fast momentan nach Entfernung der Mutterlauge zerflossen. Auch mit absolut alkoholischen Lösungen von Alkalien konnten keine günstigeren Resultate erzielt werden.

Salzsaures β-Phenyl-δ-oxychinazolin.

β-Phenyl-δ-oxychinazolin besitzt schwach basische Eigenschaften. Es löst sich nur schwer in kochender, concentrirter Salzsäure. Zur Darstellung eines salzsauren Salzes wurde die Verbindung mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt; es zeigte sich der Röhreninhalt nach dem Erkalten vollständig verändert. Aus den langen, filzigen Nädelchen waren prachtvoll glänzende, durchsichtige, rhombische Tafeln geworden, die sich ihrer Schwere halber auf dem Boden des Gefässes

angesammelt hatten. Die Substanz wurde nach Oeffnen des Rohres auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die Krystalle verloren dabei Glanz und Gestalt, und zerfielen theilweise zu einem amorphen, harten Pulver, welches in heissem Wasser unlöslich war. Heisser, absoluter Alkohol löste die vorher fein gepulverte Verbindung klar auf; es krystallisirte jedoch aus der erkalteten Lösung das Anhydrid in seiner charakteristischen Form von bekanntem Schmelzpunkt wieder aus. Benzol, Chloroform etc. liessen das salzsaure Salz ungelöst. Zum Umkrystallisiren wurde daher concentrirte Salzsäure benutzt. Das Salz schmilzt nicht, sondern sublimirt auf dem Platinbleche unter Zersetzung. Wird Platinchlorid, zu einer heissen, salzsäurehaltigen Lösung gesetzt, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne, lange, ziegelroth gefärbte Nadeln von der Zusammensetzung: $(C_{14}H_{10}N_2O \,.\, HCl)_2PtCl_4$ aus.

Es wurden 0,6516 Grm. im Porzellantiegel bis zum constanten Gewichte geglüht; als Rückstand verblieben 0,1492 Grm. Pt., entsprechend 22,90% Pt. $(C_{14}H_{11}N_2OCl)_2PtCl_4$ verlangt 22,98% Pt.

Darstellung von Benzoylamidobenzmethylamid und Ueberführung desselben in β-Phenyl-γ-methyl-δ-pseudoxychinazolin.

Um in analoger Weise, wie es von Weddige für das Anhydrid des Acetyl-o-amidobenzamids angegeben ist, einen Beweis für die Richtigkeit der oben angenommenen Formel des Phenyloxychinazolins zu bringen, wurde das Anhydrid des Benzoyl-o-amidobenzmethylamids, $C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NHCOCH_3\end{cases}$ dargestellt, und mit dem Methylderivat des Anhydrobenzoyl-o-amidobenzamids verglichen. Es wurden daher zunächst molekulare Mengen von Isatosäure und Methylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade zusammengebracht. Das dabei gebildete o-Amidobenzmethylamid wurde nach dem Verjagen des Alkohols über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und direct weiter verarbeitet. 25 Grm.

desselben wurden fein gepulvert in absolutem Aether, in welchem sich schon in der Kälte beträchtliche Mengen lösen, suspendirt und hierzu nach und nach 30 Grm. ebenfalls in Aether gelöstes Benzoylchlorid hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether abdestillirt, und die zurückbleibende trockne Masse zuerst mit heissem Wasser und alsdann mit kohlensaurem Natron ausgelaugt, mit siedendem Wasser nachgewaschen, und auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Ausbeute betrug 33 Grm. Rohprodukt.

Dasselbe erwies sich in heissem und kaltem Wasser ganz unlöslich. Absoluter Alkohol, Benzol, auch wässriger Alkohol lösen in der Hitze beträchtliche Mengen. Zum Reinigen wurde absoluter Alkohol verwandt, in welchem sich das Produkt bei Siedetemperatur annähernd im Verhältnisse 1 : 10 löste. Mehrfach aus diesem umkrystallisirt, stellt das

Benzoyl-o-amidobenzmethylamid

grosse, durchsichtige, anscheinend hexagonale Tafeln dar, welche bisweilen eine erhebliche Grösse annehmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 181°. Die Elementaranalyse bestätigte die angeführte Formel.

0,163 Grm. Substanz lieferten 0,4213 Grm. CO_2, entsprechend 0,11496 Grm. C und 0,0820 Grm. H_2O, entsprechend 0,00913 Grm. H.

0,2881 Grm. Substanz gaben bei 13° und 760 Mm. 27,2 Ccm. N oder 0,03214768 Grm. N.

Für die Formel $C_{15}H_{14}N_2O_2$ sind

Berechnet:	Gefunden:
70,86 % C	70,52 % C
5,51 „ H	5,61 „ H
11,02 „ N	11,15 „ N
(12,59 „ O)	(12,59 „ O)

Erhitzt man Benzoyl-o-amidobenzmethylamid über seinen Schmelzpunkt, so geht ein Molekül Wasser fort.

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

Das Benzoylamidobenzmethylamid wurde in Portionen von nicht mehr als 5 Grm. in ein geräumiges Reagensglas gebracht und dieses im Glycerinbade zunächst ca. 50° über den Schmelzpunkt der Substanz erhitzt. Die klare Flüssigkeit gerieth dabei in ein heftiges Sieden, welches so stürmisch

werden konnte, dass Partikelchen zum Gefässe herausgeschleudert wurden. Sobald das Sieden etwas an Heftigkeit nachgelassen hatte, wurde noch $^1/_2$ Stunde auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte der Röhreninhalt eine harzige, klebrige Consistenz angenommen, war zwar durchsichtig und fast farblos, wurde aber selbst nach tagelangem Stehen nicht krystallinisch. Bringt man jedoch denselben direct nach dem Erkalten in absoluten, kalten Alkohol, so verändert sich die Struktur fast augenblicklich und wird krystallinisch.

Der Körper löst sich leicht in heissem Benzol und Alkohol und krystallisirt aus 50procentigem Alkohol in grossen Blättern oder Prismen. Aus siedendem Wasser krystallisirt derselbe in grossen glänzenden Lamellen. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach bitteren Geschmack.

Zur Analyse wurden die aus 50procentigem Alkohol erhaltenen Blätter in möglichst wenig siedendem absolutem Alkohol gelöst, die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade im Sieden erhalten und so lange tropfenweise siedendes Wasser zugesetzt, bis auf weiteren Zusatz eine dauernde Trübung hervorgerufen wurde. Hierauf wurde durch einen Tropfen Alkohol die Trübung wieder gehoben, und die immer noch siedende Flüssigkeit schnell durch einen Heisswassertrichter filtrirt. Nach dem Erkalten gestand das Filtrat zu einem weissen Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit 50procentigem Alkohol gewaschen wurde.

Der Schmelzpunkt der perlmutterglänzenden Krystalle liegt bei 130°—131°.

Analyse:

0,1964 Grm. Substanz gaben im offenen Rohre verbrannt 0,5515 Grm. CO_2 oder 0,15041 Grm. C und 0,0940 Grm. H_2O oder 0,01047 Grm. H.

0,1884 Grm. Substanz gaben bei 12° und 750 Mm. B. 19,2 Ccm. N, entsprechend 0,02248896 Grm. N.

Für die Formel $C_{15}H_{12}N_2O$ sind

Berechnet:	Gefunden:
76,27 % C	76,58 % C
5,08 „ H	5,33 „ H
11,86 „ N	11,92 „ N.

Das Anhydrid ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NHCOC_6H_5\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\N=C-C_6H_5\end{cases}.$$

Es ist als β-Phenyl-γ-methyl-δ-pseudooxychinazolin aufzufassen.

Darstellung des β-Phenyl-γ-methyl-δ-pseudoxychinazolins aus β-Phenyl-δ-oxychinazolin und Jodmethyl.

Die Darstellung wurde zunächst in der Weise versucht, dass je 1 Molekül β-Phenyl-δ-pseudoxychinazolin, Kalihydrat und Jodmethyl mit absolutem Alkohol in einer Glasröhre eingeschmolzen und auf 115°—120° mehrere Stunden erhitzt wurden. Beim Erkalten schieden sich zwar Jodkaliumkrystalle ab, es gelang jedoch nicht, ein sonstiges krystallinisches Produkt zu isoliren.

Deshalb wurden zuerst je 1 Molekül β-Phenyl-δ-oxychinazolin und Kalihydrat in absolutem Alkohol suspendirt und im geschlossenen Rohr kurze Zeit auf 110° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhre, deren Inhalt bis auf 0° abgekühlt reichliche Mengen von kleinen Kryställchen absetzte, wurde 1 Molekül Jodmethyl hinzugesetzt, und die aufs Neue geschlossene Röhre 5—6 Stunden auf 120° erhitzt. Dieselbe zeigte beim Oeffnen keinen Druck, der Geruch nach Jodmethyl war vollständig verschwunden, und auf dem Boden hatten sich Jodkaliumkrystalle angesammelt. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde von denselben abgegossen, filtrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Hälfte seines Volumens eingeengt. Die restirende Flüssigkeit gestand bald zu einem Brei von kleinen, weissen Nädelchen, welche in Benzol, Chloroform, wässrigem Alkohol und auch in Wasser löslich waren. Diese Nädelchen wurden nach der oben beschriebenen Methode gereinigt und zeigten dann denselben Schmelzpunkt 130°.

Schon der Schmelzpunkt des Methylderivates zeigt die Identität mit dem Anhydrid des Benzoyl-o-amidbenzmethylamids, aber auch beider sonstige Eigenschaften stimmen mit

einander überein. Beide lösen sich in denselben Agentien, beide krystallisiren aus heissem Wasser in grossen, dünnen Lamellen und ertheilen diesem einen schwach bitteren Geschmack. Ihre Krystallformen erweisen sich unter dem Mikroskop als identisch.

Das β-Phenyl-γ-methyl-δ-pseudooxychinazolin entsteht auch bei der Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf o-Benzoylamidobenzamid unter Abspaltung eines Moleküls Wasser.

Zur Darstellung wurden je 1 Molekül o-Benzoylamidobenzamid und Kalilauge in absolut alkoholischer Lösung in einer geschlossenen Röhre kurze Zeit auf 110° erhitzt und nach dem Erkalten 1 Molekül Jodmethyl hinzugefügt. Nachdem wiederum 5—6 Stunden auf 120° erhitzt worden war, wurde vom Jodkalium abfiltrirt, und die ausgeschiedenen kleinen Nadeln nach der bereits beschriebenen Methode gereinigt.

Auch hier erhielt man dieselben kleinen, weissen Nädelchen wieder, die sich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser lösten. Ihr Schmelzpunkt lag übereinstimmend zwischen 130° und 131°.

Diese Reaction ist demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH(C_6H_5CO)\end{cases} + KOH + CH_3J = KJ + 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}\overset{\delta}{C}:O-\overset{\gamma}{N}.CH_3\\N=\underset{\alpha}{C}.\underset{\beta}{C_6H_5}\end{cases}$$

β-Phenyl-γ-methyl-δ-pseudoxychinazolin

Acetyl-o-amidobenzphenylamid, $C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NH(CH_3CO)\end{cases}$.

o-Amidobenzphenylamid, $C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NH_2\end{cases}$, welches durch Erwärmen von Isatosäure mit alkoholischem Anilin dargestellt war, wurde mit Essigsäureanhydrid im Ueberschusse (13 Grm. Anilid, 8 Grm. Anhydrid) auf dem Wasserbade zusammen gebracht.

Die beiden Substanzen wirken schon bei gelindem Erwärmen heftig auf einander ein. Die Reaction wird durch kurzes Erhitzen auf 100° vollendet. Nach dem Erkalten erstarrt die flüssige Masse und kann dann durch Absaugen auf einer Gypsplatte und nachheriges Trocknen über gebranntem Kalk von der überschüssigen Essigsäure befreit werden.

Der neue Körper löst sich in der 4—5fachen Menge absoluten Alkohols leicht auf und krystallisirt daraus in schönen weissen, oft centimeterlangen Nadeln, welche drusenförmige Gruppen bilden, aus. Zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol genügt zur vollständigen Reindarstellung.

Die Substanz ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, ebenso in Aether. 1 Thl. löst sich in 4,5 Thln. siedendem Alkohol. In heissem Benzol, Eisessig etc. ist sie ebenfalls leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167°—168°.

Analysen:

Angewandt: 0,3475 Grm. Substanz.

Erhalten: 0,910 Grm. CO_2, entsprechend 0,24818 Grm. C und 0,178 Grm. H_2O, entsprechend 0,01982 Grm. H.

Angewandt: 0,1450 Grm. Substanz.

Erhalten: bei 14° und 746 Mm. B. 14,1 Ccm. N oder 0,01627986 Grm. N.

Für die Formel $C_{15}H_{14}N_2O_2$ sind

Berechnet:	Gefunden:
70,86% C	71,10% C
5,51 „ H	5,71 „ H
11,02 „ N	11,32 „ N
(12,59 „ O)	(12,59 „ O)

Wie aus den Analysenresultaten hervorgeht, verläuft die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzphenylamid nach der Gleichung:

$$2C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\Big\rangle O = H_2O + 2C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NH(CH_3CO)\end{cases}.$$

Das dabei gebildete Acetyl-o-amidobenzphenylamid ist isomer mit dem bereits beschriebenen Benzoyl-o-amidbenzmethylamid, $C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NH(C_6H_5CO)\end{cases}$.

β-Methyl-γ-phenyl-δ-pseudooxychinazolin.

Ganz analog dem isomeren Benzoyl-o-amidobenzmethylamid giebt die soeben beschriebene Verbindung beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ein Molekül Wasser ab.

Ein diesbezüglicher Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

In einer trocknen Probirröhre von etwa 50 Ccm. Inhalt wurden 10 Grm. der vorher vollkommen gereinigten Verbindung erhitzt. Die Masse verflüssigte sich schnell und bei 175° begann eine ruhige Entwicklung von Blasen, welche bei 210° vollendet war. An dem kalten Ende des Rohres hatten sich reichliche Mengen Wasser abgesetzt, welches deutlich saure Reaction zeigte.

Das Produkt wurde nur sehr langsam fest; erst nach 24 Stunden war es hart und hornartig geworden, zeigte jedoch keine Neigung zum Krystallisiren. In kaltem absolutem Alkohol veränderte es sich sehr rasch; in wenig Minuten war der Kuchen in grosse, gelbe Krystallblätter zerfallen. Nach 2—3maligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol war das neu entstandene Anhydrid rein und zeigte den Schmelzpunkt 146°—147°.

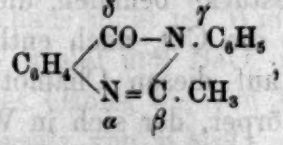
Analyse:

0,311 Grm. Substanz lieferten bei 11° und 751 Mm. B. 31,2 Ccm., entsprechend 0,03675672 Grm. N.

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
11,86 %	11,81 %

Das

β-Methyl-γ-phenyl-δ-pseudoxychinazolin,



krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen, honiggelben, vierkantigen, niedrigen Säulen, die in Wasser vollkommen unlöslich sind.

Leipzig, Juli 1887.

Beiträge zur Chemie des Mangans;

von

B. Franke.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Mangantetroxyd.

In meiner letzten Abhandlung über Manganverbindungen erwähnte ich ein blaues, dem Ozon sehr ähnliches Gas, welches jedoch von conc. Schwefelsäure absorbirt wird, wodurch es sich wesentlich vom Ozon unterscheidet. Dieses blaue Gas entsteht, wie schon angegeben, wenn man über die Verbindung: $(MnO_3)_2SO_4$ mit Wasserdampf gesättigte Luft leitet.

Ich habe nun dieses blaue Gas näher untersucht und dabei gefunden, dass daselbe ein höheres Oxyd des Mangans, muthmasslich das Tetroxyd, ist. Dasselbe besitzt andere Eigenschaften als das Mangantrioxyd und das Heptoxyd: Mn_2O_7. Man stellt sich dasselbe in der Weise dar, dass man über Manganoxysulfat mit Wasserdampf gesättigte Kohlensäure leitet. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, dass man die CO_2 zuerst durch eine Waschflasche, die Wasser von einer Temperatur von 40°—50° enthält, leitet, hieraus wird dann das mit Wasserdampf gesättigte Gas in einen Erlenmeyer'schen Kolben geleitet, in welchem sich Oxysulfatlösung befindet. Das Gaseintrittsrohr muss die Oxysulfatlösung beinahe berühren ohne in dieselbe einzutauchen. Die austretenden Gase lässt man durch 2 U-Rohre streichen. Im ersten U-Rohre verdichtet sich etwas mitgerissenes MnO_3. Im zweiten U-Rohre, in welchem sich Chlorcalcium oder ausgeglühte Chamottestücke befinden, die den Zweck haben, das Wasser, welches die CO_2 noch enthält, zu absorbiren, verdichtet sich nun auf diesen Chamottestücken ein blauvioletter amorpher Körper, der sich in Wasser unter Sauerstoffentwicklung mit hellrother Farbe löst. Die so erhaltene rothe Lösung enthält Mangansäure. Das Mangantetroxyd unterscheidet sich von dem MnO_3 dadurch, dass es eine blauviolette Farbe besitzt, während die Farbe des letzteren in dünner Schicht roth ist. Der Dampf des neuen Oxyds

besitzt eine dunkelblaue Farbe, während der des MnO_3 violett ist. Mangantetroxyd ist leichter flüchtiger als MnO_3 und besitzt ein noch geringeres Bestreben sich mit Wasser zu vereinigen als letzteres. Man kann diesen Körper unter Wasser auffangen, erst nach längerem Schütteln mit Wasser zerfällt er in Mangansäure und Sauerstoff. Das MnO_4 wird von absolutem Aether und conc. H_2SO_4 zersetzt.

Wegen der kleinen Mengen Substanz, die man bei der Darstellung dieses Körpers erhält, ist es unmöglich, eine genaue Analyse desselben auszuführen. Aus seinen Eigenschaften und seinen Zersetzungsprodukten darf man schliessen, dass es Mangantetroxyd ist. Man kann sich dasselbe aus dem Oxysulfat durch Zersetzung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt entstanden denken:

$$\left.\begin{matrix}MnO_3\\MnO_3\end{matrix}\right\rangle SO_4 + H_2O = MnO_4 + MnO_3 + H_2SO_4.$$

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich klar, dass bei der Zersetzung des Oxysulfats nur Sauerstoff entweicht, der kleine Mengen Mangantrioxyd und Mangantetroxyd enthält. Fängt man diesen so entwickelten Sauerstoff über conc. H_2SO_4 auf, so werden diese Manganoxyde absorbirt, und es bleibt gewöhnlicher Sauerstoff zurück, der nicht die geringste Menge Ozon enthält; letzteres musste unbedingt zurückbleiben, denn Ozon wird von conc. H_2SO_4 nicht absorbirt. Es folgt hieraus, dass die von Böttcher[1]) gemachte Angabe, dass man Ozon erhält, wenn man $KMnO_4$ und Vitriolöl zusammenbringt, unrichtig ist. Die von Schönbein gegebene Vorschrift zur Darstellung von Ozon, bei welcher man zur grünen Oxysulfatlösung noch BaO_2 zusetzt, steht mit meinen Beobachtungen durchaus nicht im Widerspruch; denn Ozon kann ja auch aus Vitriolöl und BaO_2 allein entstehen: eine Darstellungsweise des Ozons, die von Houzeau[2]) gefunden worden ist. Der Zusatz von $KMnO_4$ zum Vitriolöl scheint demnach bei dieser Darstellung des Ozons vollständig zwecklos zu sein.

[1]) Dies. Journ. 86, 377.

[2]) JB. 1866, S. 99.

Ueber ein Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxydes mit Kaliumsulfat $2Mn_5(SO_4)_8 . 5K_2SO_4$.

In meiner letzten Abhandlung: Beiträge zur Chemie des Mangans, führte ich beim salzsauren Mangantetrachlorid zwei Gleichungen an, welche die Zersetzung des H_2MnCl_6 und des $Mn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}MnCl_4$ versinnlichen sollten. Man erhält bei der Zersetzung dieser Körper durch viel Wasser sich ausscheidendes MnO_2-Hydrat und eine bernsteingelbe Lösung, in welcher ich unterchlorigsaures Manganoxydul vermuthete. Diese Vermuthung hat sich, wie aus den unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht, nicht bestätigt. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sie Manganylchlorid: $(MnO_2)Cl_2$ enthält. Setzt man zu H_2MnCl_6 oder zu $Mn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}MnCl_4$ wenig Wasser, so erhält man nach vorübergehender Rothfärbung der Flüssigkeit eine klare, kaffeebraune Flüssigkeit, die bei weiterem Zusatze von Wasser in sich ausscheidendes Mangansuperoxydhydrat und in eine hellgelbe Lösung zerfällt.

Da nun diese gelben und braunen Lösungen unter stetiger Chlorentwickelung zerfallen, so lassen sie sich sehr schwer untersuchen. Ich versuchte deshalb zu ermitteln, ob bei der Zersetzung eines schwefelsauren Manganoxydsalzes mit Wasser auch jene braunen und gelben Lösungen entstanden. Da nun in der That aus dem unten beschriebenen Doppelsalz $2(Mn_5(SO_4)_8)+5K_2SO_4$ nach Zusatz von Wasser, resp. wenn man das Doppelsalz in verdünnte Schwefelsäure einträgt, auch jene braunen und gelben Lösungen erzeugt werden, so bezieht sich alles das, was im Untenstehenden über diese braunen und gelben Lösungen gesagt werden wird, auch auf die Lösungen, welche bei der Zersetzung von H_2MnCl_6 und $Mn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}MnCl_4$ entstehen.

Darstellung des $2Mn_5(SO_4)_8 + 5K_2SO_4$. — Man trägt in warme, mässig conc. Schwefelsäure, welche sich in einem Becherglase befindet, $KMnO_4$ in kleinen Portionen

nach und nach ein. Das letztere wird von der Schwefelsäure anfangs mit rother Farbe unter lebhafter Sauerstoffentwicklung gelöst. Bei weiterem Eintragen von $KMnO_4$ in die rothe Schwefelsäure geht die Farbe derselben in braun über. Diese Farbenumwandlung der Schwefelsäure wird durch das Wasser, welches bei der Zersetzung des $KMnO_4$ durch H_2SO_4 entsteht, herbeigeführt. Man kann dies einfach auch dadurch beweisen, dass man $KMnO_4$ in verdünnte H_2SO_4 einträgt, wobei man bemerkt, dass sich die Schwefelsäure unter heftiger Sauerstoffentwicklung braun färbt. Es entwickelt sich beim fortgesetzten Eintragen von $KMnO_4$ in die Schwefelsäure sehr viel Mangantrioxyd, welches aus dem Oxysulfat durch Zersetzung mit Wasser entstanden ist, was in meiner letzten Abhandlung ausführlich begründet worden ist; ferner wird auch etwas Manganheptoxyd abgeschieden, welches man durch Umschwenken der Schwefelsäure wieder in Lösung zu bringen sucht. Sobald die braune H_2SO_4 kein $KMnO_4$ zu lösen im Stande ist, erwärmt man dieselbe, wobei sich unter Sauerstoffentwicklung ein schön krystallinisches, bordeauxrothes Salz ausscheidet. Nachdem die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten, wobei sich das erwähnte Salz in grossen Mengen abscheidet. Man giesst nun die braune Schwefelsäure von den Krystallen möglichst vollständig ab, wäscht sodann das Salz gut mit absolutem Alkohol aus und verdrängt den Alkohol mit Aether. Man bringt nun das Salz in eine Porzellanschale, die in einem erwärmten Sandbade steht, und verdampft den anhängenden Aether, resp. Alkohol. Enthielt das Salz noch freie Schwefelsäure, so entweicht auch diese bei dem Erwärmen. Man darf jedoch das Salz nicht zu stark erhitzen, da es sich bei höherer Temperatur in $MnSO_4$, O und SO_3 zersetzt. Auf diese Weise kann man bequem jede beliebige Menge dieses schönen, krystallinischen, bordeauxrothen Salzes erhalten.

Dasselbe löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit brauner Farbe, in mässig conc. Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe. Erwärmt man das Salz stark, so zersetzt es sich, wie schon angegeben, in Mangan-

vitriol, Sauerstoff und SO_3. Setzt man viel Wasser zu dem Salze, so zerfällt es in Mangandioxydhydrat ($3MnO_2 . 2H_2O$), Manganvitriol und in eine gelbliche Lösung. Das Gewichtsverhältniss des Mangans, welches im gelösten Manganvitriol enthalten ist, zum Mangan, welches sich im ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat findet, ist nahe 2:3, jedoch ist stets die Menge des Mangans im Manganvitriol grösser, als sie diesem Verhältniss nach sein sollte. Man bemerkt, dass sich um so mehr Manganvitriol bei der Zersetzung des Salzes gebildet hat, je grösser die titrirbare Menge Sauerstoff ist, die sich in der gelben Lösung vorfindet; ferner ist dem bei dieser Zersetzung entstehenden Mangandioxydhydrat stets eine kleine Menge krystallinisches MnO_2 beigemischt.

Die Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser kann man sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$2(Mn_5(SO_4)_8) . 5K_2SO + 12H_2O = 6MnO_2 \text{ (hydrat)} + 5K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 12H_2SO_4.$$

Analysen des Salzes:

I. 1,569 Grm. Substanz lieferten 0,411 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,434 Grm. oder 27,66 % Mn_5O_8; ferner lieferte die Substanz 2,601 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,89318 Grm. oder 56,92 % SO_3; ferner lieferte die angewendete Menge 1,252 Grm. K_2PtCl_6, entsprechend 0,24289 Grm. oder 15,48 % K_2O.

II. 1,5635 Grm. Substanz lieferten 0,414 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,4371 Grm. oder 27,95 % Mn_5O_8; ferner lieferte das angewandte Salz 2,560 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,8791 Grm. oder 56,22 % SO_3; ferner lieferte die angewendete Substanz 1,261 Grm. K_2PtCl_6, entsprechend 0,2446 Grm. oder 15,64 % K_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Mn_5O_8	= 27,26	27,66	27,95
SO_3	= 56,84	56,92	56,22
K_2O	= 15,90	15,48	15,64
	100,00	100,05	99.81

Es kommt demnach diesem Salze die Zusammensetzung: $2Mn_5(SO_4)_8 . 5K_2SO_4$ zu.

Manganigsaures Manganoxydul Mn_5O_8 oder $3MnO_2 . 2MnO$.

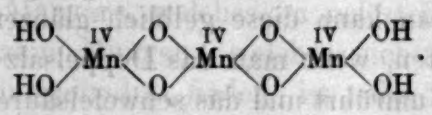
Trägt man das vorstehend beschriebene Doppelsalz in eine grössere Menge Wasser ein, so bemerkt man, dass sich

zuerst kleine, gelblich glänzende Blättchen abscheiden, die sich jedoch beim Stehen der freie Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit bald in Mangandioxydhydrat und $MnSO_4$ verwandeln. Man kann diese gelblich glänzenden Blättchen leicht rein erhalten, wenn man das Doppelsalz in viel Wasser einträgt, schnell umrührt und das schwefelsäurehaltige Wasser sofort von den sich abgesetzten Krystallblättchen abgiesst. Die erhaltenen Krystallblättchen wäscht man gut mit Wasser und verdrängt dann das Wasser mit Alkohol, welcher sodann mit Aether wiederum verdrängt wird. Dieser so erhaltene Körper wird dann im Luftbade bei 80°—100° getrocknet.

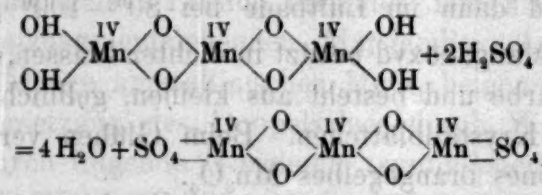
Dieses Manganoxyd besitzt in dichten Massen eine braunschwarze Farbe und besteht aus kleinen, gelblich-metallisch glänzenden Krystallblättchen. Beim Glühen verwandelt es sich in schönes orangegelbes Mn_3O_4.

Die Analyse ergab die procentische Zusammensetzung des Oxyds Mn_5O_8 (s. unten). Man kann dieses Oxyd auch auffassen als $3MnO_2 . 2MnO$; denn mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, verwandelt es sich in das Hydrat $3MnO_2.2H_2O$ (1 Mol.) und in 2 Mol. $MnSO_4$. Hieraus erklärt sich die Zersetzung des $2(Mn_5(SO_4)_8) . 5K_2SO_4$ beim Zusatz von Wasser in Mangandioxydhydrat und $MnSO_4$; denn zuerst wird sich Mn_5O_8 und freie Schwefelsäure bilden, welche aber auf das Oxyd zersetzend einwirkt, indem es dasselbe in $MnSO_4$ und Mangandioxydhydrat zerlegt. Da nun dieses Oxyd aus dem erwähnten Doppelsalz durch Umsetzung mit Wasser entsteht und da dieses Oxyd, wie bewiesen, aus 2 Mol. MnO und 3 Mol. MnO_2 besteht, so folgt daraus, dass das schwefelsaure Salz dem Oxyd selbst analog constituirt ist. Man kann sich die Constitution dieses Oxyds und seines schwefelsauren Salzes durch folgendes Structurschema versinnlichen:

Man kann das Oxyd Mn_5O_8 auch auffassen als manganigsaures Manganoxydul und zwar ableiten von einer manganigen Säure von folgender Structur:

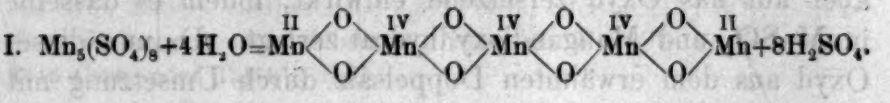


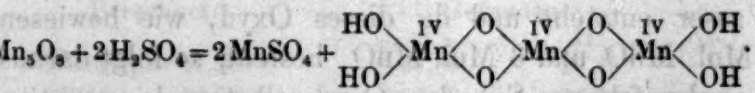
Diese manganige Säure, welche die Zusammensetzung $3MnO_2 . 2H_2O$ besitzt, muss sich der starken Schwefelsäure gegenüber wie eine Base verhalten und sich mit derselben, wie die folgende Gleichung versinnlicht, vereinigen:

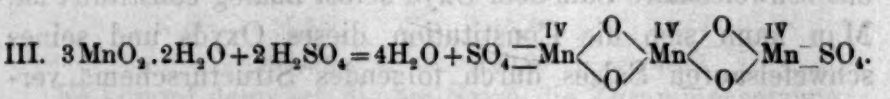


Die braunen Lösungen, welche man erhält, wenn man manganige Säure in Schwefelsäure oder wenn man das Doppelsalz $2(Mn_5(SO_4)_8) . 5K_2SO_4$ in verdünnte Schwefelsäure einträgt, werden diese Verbindung von manganiger Säure mit Schwefelsäure enthalten.

Die Zersetzungen, welche eintreten, wenn man das Salz: $2(Mn_5(SO_4)_8)\,5K_2SO_4$ in verdünnte Schwefelsäure einträgt, lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

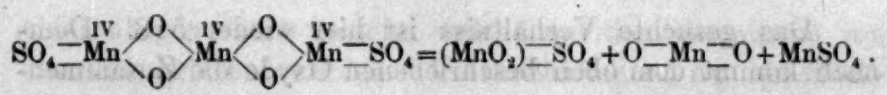
I. 

II. 

III. 

Beim Zusatz von Wasser zerfällt die braune Lösung in Mangandioxydhydrat (manganige Säure) $3MnO_2 . 2H_2O$ und freie Schwefelsäure.

Den Körper, welcher in den braunen Lösungen enthalten ist, kann man sich auch nach anderer Richtung zerfallen denken, wie die folgende Gleichung versinnlicht:



Denn es bildet sich stets etwas krystallinisches MnO_2 und eine gelbliche Lösung, die vielleicht Manganylsulfat enthält. In der That findet man stets, wenn sich viel krystallinisches MnO_2 abgeschieden hat, auch die titrirbare Menge O, die in der gelben Lösung sich vorfindet, vergrössert.

Die freie manganige Säure entwickelt in wässriger Lösung langsam Sauerstoff und geht wieder in manganigsaures Manganoxydul über.

Bezüglich der rothen Schwefelsäurelösung, welche man erhält, wenn man manganige Säure in mässig conc. H_2SO_4 einträgt, ist zu erwähnen, dass dieselbe durch Zusatz einer grossen Menge Wasser in freie manganige Säure (Mangandioxydhydrat) zerlegt wird. Es bildet sich dabei aber stets eine kleine Menge Mangansäure, resp. Dimangansäure.

Analysen des Oxydes Mn_5O_8.

Eine beliebige Menge des Oxydes wurde mit Salzsäure durch Erwärmen zersetzt, und das hierbei sich entwickelnde Chlor in eine Jodkaliumlösung eingeleitet. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumhyposulfitlösung titrirt, die 20,17 Grm. $Na_2S_2O_3$ im Liter enthielt. Das Mangan wurde sodann durch Fällen mit Na_2CO_3 als Mn_3O_4 bestimmt.

I. 17,2 Ccm. Natriumhyposulfitlösung wurden verbraucht, diese entsprechen 0,01756 Grm. wirksamen Sauerstoffs; ferner wurden 0,144 Grm. Mn_3O_4 gefunden, diese entsprechen 0,1339 Grm. MnO oder 0,1037 Grm. Mn.

Hieraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung des Oxyds:

Mn	= 68,45 %	: 55 = 125	(: 25) = 5
O	= 31,55 %	: 16 = 197	= 8
	100,00		

Das gesuchte Verhältniss ist hier nahezu 5 : 8, also hat das Oxyd die Zusammensetzung Mn_5O_8.

II. 21,4 Ccm. Natriumhyposulfitlösung wurden verbraucht, diese entsprechen 0,02185 Grm. wirksamen Sauerstoff; ferner wurden 0,177 Grm. Mn_3O_4 erhalten, welche 0,165 Grm. MnO oder 0,1275 Grm. Mn entsprechen.

Es ergiebt sich hieraus die procentische Zusammensetzung des Oxyds:

Mn	= 68,25 %	: 55 = 125	= 5
O	= 31,75 %	: 16 = 198	= 8
	100,00		

Das gesuchte Verhältniss ist hier wieder 5:8. Demnach kommt dem oben beschriebenen Oxyde die Zusammensetzung Mn_5O_8 zu.

Nachschrift.

In meiner letzten Abhandlung, Bd. 36, S. 31—43, hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, welchen ich hiermit berichtige. Bei der Zersetzung des Oxychlorids in ($MnCl_2 . MnO_2Cl_2$) ist das 1 Mol. H_2O zu streichen.

Leipzig, im Juli 1887.

Zur Isomerie in der Crotonsäurereihe;

von

A. Michael und **G. M. Browne.**

Das uns soeben zugekommene Heft 6 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (S. 1008) enthält eine Mittheilung von J. Wislicenus über Chlorderivate der Crotonsäure, die uns veranlasst, unsere Beobachtungen über denselben Gegenstand zu veröffentlichen.

Uns ist es nicht gelungen, die $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure in namhafter Menge durch Behandlung einer Lösung von fester Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, da bei unseren Versuchen der grösste Theil der Crotonsäure unverändert blieb. Man kann sie aber in guter Ausbeute auf folgende Weise erhalten: 10 Grm. Crotonsäure werden in etwa 400 Grm. Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung in einer Kältemischung von Schnee und Salz abgekühlt und mit Chlor gesättigt. Die Lösung wird drei Tage in einen kalten Raum gestellt, dann wieder mit Chlor unter denselben Bedingungen gesättigt und abermals drei oder vier Tage sich selbst überlassen. Zur Gewinnung des Additionsproduktes wird der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade vertrieben, und der Rückstand längere Zeit bei 100° erhitzt. Beim Erkalten erhält man einen Krystallbrei, der aus Dichlorbuttersäure und einer öligen

chlorhaltigen Säure besteht, welche mit der Saugpumpe von einander getrennt werden. Vortheilhafter ist es, den Rückstand mit wässrigem Natriumcarbonat im Ueberschuss zu behandeln, zu filtriren, anzusäuern und mehrmals mit Aether auszuziehen. Beim Verdunsten des Auszugs erhält man einen mit Oel durchtränkten Krystallbrei. Die durch Absaugen gewonnene Substanz wird durch einige Krystallisationen aus Petroleumäther gereinigt, und bildet grosse, farblose, prismatische Krystalle, die schwach nach Buttersäure riechen und bei 63° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform in der Kälte; spärlich in kaltem, leicht in heissem Petroleumäther. In heissem Wasser ist sie etwas löslich, und fällt als ein Oel beim Erkalten aus dieser Lösung.[1])

Versetzt man eine Lösung der $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure in Alkohol mit alkoholischem Kali in kleinen Portionen, im Verhältniss von zwei Molekülen Base zu einem Molekül Säure, so findet sogleich eine Einwirkung statt, und gegen Ende der Reaction scheidet sich Kaliumchlorid aus. Man überlässt die Lösung einige Stunden sich selbst, und erhitzt darauf kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Produkt wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Aether mehrmals ausgezogen. Die durch Verdunsten des Aethers gewonnene Chlorcrotonsäure wird durch Krystallisation aus Wasser in zugespitzten Nadeln, die bei 67° schmelzen, erhalten. Sie ist ziemlich löslich in heissem Wasser und Petroleumäther, nur wenig in kaltem Petroleumäther.

Das Kaliumsalz der neuen Chlorcrotonsäure krystallisirt aus Wasser, worin es sehr löslich ist, in weissen, dünnen Tafeln, aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln. Das Natriumsalz ist in Alkohol noch löslicher, als das Kaliumsalz und bildet kleine, prismatische Nadeln. Das Bariumsalz krystallisirt in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, das Bleisalz in schön ausgebildeten oktaëdrischen Krystallen, die in kaltem Wasser ziemlich unlöslich sind.

[1]) Friedrich, (Ann. 219, 372) hat diese Säure als eine Flüssigkeit beschrieben, die bei der Destillation in Salzsäure und α-Chlorcrotonsäure zerfällt.

Das Kupfersalz bildet grünlich blaue, concentrisch gruppirte Prismen, die in Wasser nur wenig löslich sind.

Die neue Chlorcrotonsäure unterscheidet sich scharf von den drei schon bekannten isomeren Säuren und ist unzweifelhaft das α-Derivat der Allocrotonsäure (Isocrotonsäure), da die schon bekannte α-Chlorcrotonsäure zur festen Crotonsäure reducirt worden ist.[1]) Wir schlagen vor, die neue Säure als α-Chlorallocrotonsäure zu bezeichnen, und werden diese Annahme durch Reductionsversuche zu beweisen suchen.

Diese Versuche sind seit längerer Zeit ausgeführt, und die Arbeit würde längst vollendet sein, wenn wir nicht der Meinung gewesen wären, dass unsere früheren Mittheilungen über Isomerie in der Zimmtsäurereihe und die ausgesprochene Absicht, die Isomerie der Halogenderivate der Crotonsäuren zum Gegenstand einer ähnlichen Untersuchung zu machen[2]), uns dieses Gebiet wenigstens auf einige Zeit sichern würden. Wir glauben, dass wir durch unsere Arbeiten das Recht, die Untersuchung der Isomerieverhältnisse in der Crotonsäurereihe ungestört fortzusetzen, gewonnen haben, und bitten Hrn. Wislicenus, die weitere Verfolgung unserer Beobachtungen über Isomerie der halogenirten, ungesättigten Säuren uns zu überlassen.[3])

Tufts College, Mass., 12. Mai 1887.

---

[1]) Ann. **164**, 93.

[2]) Ber. **19**, 1385.

[3]) Die Mittheilung über Alloisomerie in der Crotonsäurereihe (dies. Journ. **35**, 257) wurde in seiner jetzigen Gestalt im Juni 1886 nach Deutschland gesandt, ist aber durch einen Zufall erst vor einigen Monaten im Druck erschienen. Der Inhalt der Mittheilung wurde aber von dem einen von uns in der Naturforscherversammlung zu Berlin im vorigen September vorgetragen, und dürfte wohl in die uns nicht zur Verfügung stehenden Sitzungsberichte aufgenommen sein.

Die Beobachtung über das Verhalten der isomerischen Dibrombuttersäuren, die Hr. Wislicenus als neu mittheilt, wurden schon vor mehreren Jahren veröffentlicht (siehe Michael u. Norton, Am. Chem. J. 1880, 12.) Die aus α- und $\alpha\lambda$-α-Bromcrotonsäuren gewonnenen Tribromcrotonsäuren sind wahrscheinlich identisch, trotzdem dass früher kleine Verschiedenheiten zwischen den Säuren beobachtet wurden. Wir beabsichtigen, die Versuche im grösseren Massstabe zu wiederholen.

Mittheilungen über das Germanium;

von

Clemens Winkler.

Zweite Abhandlung.

Seit der Veröffentlichung meines ersten Berichtes über das Germanium[1]) hat die Erforschung dieses neuen Elementes verhältnissmässig geringe Fortschritte gemacht, aber, was durch sie festgestellt wurde, ist von hohem wissenschaftlichen Werthe, denn es bestätigt in geradezu glänzender Weise die Richtigkeit der auf das periodische Gesetz gegründeten theoretischen Speculation. Deshalb möge, ungeachtet der Lückenhaftigkeit des Gebotenen, mit der weiteren Berichterstattung nicht gezögert werden.

Vorkommen des Germaniums.

Hemmend und erschwerend wirkte auf die Fortsetzung der Untersuchungsarbeiten über das Germanium namentlich der leidige Mangel an Material. Das Vorkommen von Argyrodit auf „Himmelsfürst Fundgrube“ bei Freiberg ist nur ein vorübergehendes gewesen, das Erz ist im Wesentlichen abgebaut und hat sich bis jetzt nicht wieder zeigen wollen. Nun hat zwar die Grubenverwaltung in dankenswerther Fürsorge die besten Argyroditstufen zurückgestellt, so dass thatsächlich noch ein ziemlicher Vorrath davon vorhanden ist, aber theils sind die Stücke mineralogisch werthvoll, theils besitzen sie einen unverhältnissmässig grossen Silberinhalt, weil sie im Wesentlichen aus Rothgiltig- und Glaserz bestehen und nur einen dünnen Ueberzug von Argyrodit tragen. Der Preis des Erzes ist deshalb ein hoher (0,18 M. pro Gramm), die Ausbeute an Germanium aber eine nur geringe.

Ueberhaupt giebt das Vorkommen des Argyrodits viel zu denken. Offenbar ein jüngeres Gebilde, tritt dieses Mineral

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 177. (1886.)

als mehr oder minder dünne Incrustation auf und breitet sich deshalb zumeist über eine grosse Oberfläche aus. Man fragt sich unwillkürlich, unter welchen Bedingungen sich die Entstehung dieses merkwürdigen, ein bisher unbekannt gewesenes Element enthaltenden Gebildes vollzogen haben mag, zumal dasselbe ganz plötzlich und unvermittelt erschienen und jetzt schon wieder verschwunden ist. Vielleicht wird sich das Germanium, falls es gelingen sollte, eine scharfe Reaction auf dasselbe ausfindig zu machen, in allgemeinerer Verbreitung auf den Freiberger Erzgängen und anderwärts nachweisen lassen, bis jetzt ist das jedoch noch nicht möglich gewesen. So wurde u. A. im Hinblick auf die Thatsache, dass seltenere, an sich oder in Gestalt von Verbindungen flüchtige Elemente sich in dem bei der Erzröstung entstehenden Flugstaub und in der aus Röstgasen dargestellten Schwefelsäure anzusammeln pflegen, das von der Reinigung der Kammersäure durch Schwefelwasserstoff herrührende Schwefelarsen von Muldener Hütten bei Freiberg der Untersuchung auf Germanium unterworfen. Dasselbe schien mir deshalb besonders hierzu geeignet, weil es sich innerhalb einer sehr sauren Flüssigkeit, also unter Bedingungen bildet, welche der Ausfällung des Germaniums besonders günstig sind. Aber obwohl 170 Grm. des getrockneten Niederschlags in Arbeit genommen wurden, vermochte man doch nicht die geringste Menge Germanium daraus zu erhalten.

Auch die Erwartung, dass das Germanium gleich den meisten anderen vierwerthigen Elementen in Gemeinschaft mit Niob und Tantal vorkommen könnte, hat sich, wie aus der Untersuchung des Fergusonits durch Gerhard Krüss und L. F. Nilson[1]) hervorgeht, bis jetzt nicht bestätigt.

Ebenso liegt das Untersuchungsfeld noch nach der von Mendelejeff[2]) angedeuteten Richtung hin offen, derzufolge das „Ekasilicium“ möglicherweise in Titan, Zirkonium und

---

[1]) Gerhard Krüss u. L. F. Nilson, Oefvers. af k. Swenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5; Ber. 20, 1696 (1887).

[2]) Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl. 8, 200 (1872) u. dies. Journ. [2] 34, 198 (1886).

Niob enthaltenden Mineralien vorkommt. Dass sein Auftreten zuerst in Gestalt einer Schwefelverbindung, eines Sulfosalzes, beobachtet werden würde, hätte man wohl am wenigsten erwartet.

Gewinnung des Germaniums.

Wie in meinem letzten Berichte S. 186 erwähnt worden ist, hatte der Vorstand des Königlichen Oberhüttenamtes in Freiberg, Herr Oberbergrath Merbach, sich in entgegenkommendster Weise bereit erklärt, mit dem zur Hütte gelieferten Argyroditerz eine auf die Gewinnung des darin enthaltenen Germaniums gerichtete Vorarbeit vornehmen zu lassen. Es stand somit zu hoffen, dass es gelingen werde, das neue Element seiner Hauptmenge nach in einem Nebenprodukt anzusammeln und es so der weiteren Erforschung zugänglich zu machen. Gedachte Vorarbeit hat denn auch unter der bewährten Leitung des Hrn. Oberhüttenmeisters Bauer auf der Halsbrückener Hütte mit aller Sorglichkeit stattgefunden, aber leider ist das Ausbringen weit hinter der Erwartung zurückgeblieben, weil das Argyroditerz, trotz seines hohen Silbergehaltes und seines vielversprechenden Aussehens, in der Hauptsache offenbar aus anderen Silbermineralien bestanden und nur einen ganz dünnen Argyroditüberzug getragen hat.

Durch die Grubenverwaltung von „Himmelsfürst Fundgrube“ waren zur Halsbrückener Hütte geliefert worden:

1.	316	Kil.	Argyroditerz	mit	24,62 %	Ag	= 77,77	Kil. Ag
2.	669	„	„	„	13,58 „	„	= 90,79	„ „
3.	1893	„	„	„	9,10 „	„	= 172,24	„ „
4.	205	„	„	„	22,50 „	„	= 46,12	„ „
	3083	Kil.	Argyroditerz	mit			286,92	Kil. Ag.

Von diesen vier Erzposten wurden nur Nr. 1 und Nr. 4, als die muthmasslich den meisten Argyrodit enthaltenden, in Arbeit genommen. Man mengte das feingepochte Erz mit seinem gleichen Gewichte Soda und ebensoviel Schwefel und trug das Gemenge allmählich in einen grossen, 10 Ctr. Silber fassenden Graphittiegel ein, welcher im Windofen

bereits zum mässigen Glühen erhitzt worden war. Anfänglich zeigte sich starkes Aufschäumen, so dass der Tiegel nur nach und nach vollgelegt werden konnte, was etwa $1^1/_2$ Stunde in Anspruch nahm; nach 2 bis $2^1/_2$ Stunden war ruhiger Fluss eingetreten, die Schmelze befand sich im Rothglühen und konnte nun mit Hilfe eiserner Kellen in einen vorgewärmten eisernen Schlackentiegel geschöpft und in diesem bedeckt der Erkaltung überlassen werden. Die Ueberführung des im Erze enthaltenen Germaniums, Arsens und Antimons in löslische Sulfosalze wurde durch diese einmalige Schmelzung vollkommen erreicht, wie man sich denn auch durch besondere Versuche davon überzeugte, dass weder ein höherer Soda-Schwefel-Zuschlag, noch eine Wiederholung der Schmelzung mit dem später erhaltenen Auslaugrückstand nothwendig sei.

Die Schmelze wurde hierauf der Auslaugung mit kaltem Wasser unterworfen. Nachdem man sie in grobe Stücke zerschlagen hatte, brachte man sie auf einen Rahmen mit Leinwandboden und senkte diesen soweit in einen ausgebleiten, mit Wasser gefüllten Holzkasten ein, dass derselbe mit seinem Inhalte eben unter den Wasserspiegel tauchte. So konnte sich die Sättigung der Flüssigkeit freiwillig, ohne dass Umrühren nothwendig wurde, vollziehen und während der silberreiche Auslaugrückstand auf dem Leinwandboden verblieb und hinterher noch mehrmals ausgewaschen werden konnte, erhielt man eine gelbe Schwefelnatriumlösung, die vorläufig auf gewöhnliche Säureballons abgezogen und wohlverschlossen aufbewahrt wurde. So lieferte z. B. die Erzpost Nr. 1 12 Ballons solcher Lauge, und ähnlich gestaltete sich das Ausbringen später.

Die Verarbeitung der Schwefelnatriumlauge auf ein germaniumhaltiges Sulfidgemenge erfolgte auf Grund von Vorversuchen durch Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses von Schwefelsäure zu derselben. In je 5 Vol. Lauge liess man unter starkem Umrühren 1 Vol. Kammersäure einfliessen, eine Arbeit, die von starker Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet war, so dass für flotten Abzug in den Schornstein Sorge getragen werden musste. Der erhaltene gelbe Nieder-

schlag wurde in einem Filtrirkasten gesammelt und unter Anwendung einer Giesskanne mit kleinen Wassermengen vollständig ausgewaschen (Niederschlag I), da jedoch hierbei etwas Germanium in Lösung übergeführt wurde, so unterliess man später das Auswaschen des aus dem an Argyrodit ärmeren Erze erhaltenen Niederschlags und trocknete ihn, unbekümmert darum, dass ihm eine bedeutende Menge Glaubersalz und freie Schwefelsäure anhaftete (Niederschlag II). Sicherheitshalber waren sämmtliche Filtrate und Waschwässer aufbewahrt worden; um das darin enthaltene Germanium nicht verloren gehen zu lassen, sättigte man die Flüssigkeit im Fällthurm der Schwefelsäurefabrik mit Schwefelwasserstoff und brachte den hierbei erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltriren ebenfalls direct zur Trocknung (Niederschlag III). Das zuletzt erhaltene, sehr saure Filtrat gab auch bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff keine weitere Fällung und, da sich darin überhaupt kein Germanium mehr nachweisen liess, so konnte dasselbe abgesetzt werden.

Wenn nun auch bei der im Vorstehenden beschriebenen Verarbeitung des Argyrodits ziemlich beträchtliche Mengen Sulfidniederschlag erhalten worden sind, so ist doch dessen Gehalt an Germanium ein so geringer, dass das Ausbringen leider als ein recht unbefriedigendes, weit hinter den anfänglichen Erwartungen zurückstehendes bezeichnet werden muss. Es enthielten nämlich die erwähnten drei Niederschläge:

	I.	II.	III.
GeS_2	= 1,12 (0,59 Ge)	0,11 (0,06 Ge)	0,19 (0,10 Ge)
As_2S_5	= 26,49	13,15	15,63
Sb_2S_5	= 22,96	6,64	Spur
CuS	= 0,04	0,06	0,81
Ag_2S	= Spur	Spur	—
PbS	= 0,30	0,42	4,12
FeS	= 5,92	—	0,09
S	= 31,58	10,35	34,16
Na_2SO_4	= 1,81	18,56	6,09
$FeSO_4$	= —	10,02	3,57
H_2SO_4	= —	16,40	17,01
SiO_2	= 1,49	0,92	—
H_2O	= 8,42	22,37	16,33
	100,13	100,00	100,00

Hieraus berechnet sich, wenn man das Gewicht der Niederschläge in Rücksicht zieht, folgendes Ausbringen an Germanium:

Niederschlag	I.	18 Kil.	mit	0,59 %	Ge =	106,2	Grm. Ge
„	II.	48 „	„	0,06 „	„ =	28,8	„ „
„	III.	21 „	„	0,10 „	„ =	21,0	„ „
		87 Kil.	mit			156,0	Grm. Ge

Da ein wesentlicher Verlust an Germanium nicht stattgefunden haben kann, so ergiebt sich aus Vorstehendem, dass der Gehalt des zur Verarbeitung gelangten Argyroditerzes nicht mehr als 0,03 % Ge betragen hat. Der Argyrodit kann darin eben nur an einzelnen Stellen compacter aufgetreten sein, muss aber im Uebrigen einen hauchdünnen Ueberzug auf den anderen Silbermineralien und dem Schwefelkies gebildet haben, aus denen das Erz sich zusammensetzte. Diese Ausbreitung des Argyrodits über eine grosse Oberfläche liess das Erz viel reicher daran erscheinen, als es in Wirklichkeit war; eine vorherige Untersuchung desselben auf seinen Germaniumgehalt war aber nicht möglich, weil sie die hüttenmännische Zugutemachung auf Silber zu lange aufgehalten haben würde. Aus den in die Schwefelnatriumschmelze und dann in den Sulfidniederschlag übergegangenen Mengen Germanium, Arsen und Antimon, sowie aus dem Silberinhalt des Erzes lässt sich berechnen, dass letzteres bestanden haben muss aus ungefähr:

0,36 % Argyrodit,
3,12 „ Antimonsilberblende,
6,07 „ Arsensilberblende,
19,24 „ Silberglanz,
71,21 „ Schwefelkies u. anderen Mineralien.

Wenn es nun auch bedauerlich erscheinen muss, dass der Gehalt der obengenannten Sulfid-Niederschläge an Germanium sich als ein so unerwartet niedriger erwiesen hat, so ist es doch andererseits von grossem Werthe, eine für die weitere Erforschung ausreichende Quantität des neuen Elementes geborgen und der Wissenschaft zugänglich gemacht zu sehen. Dem Königlichen Oberhüttenamte zu Freiberg gebührt für solche Fürsorge lebhafter Dank, dem an dieser Stelle Ausdruck zu geben, mir gestattet sein möge.

Jedenfalls werden, um ein einheitliches Produkt zu erzielen, jene drei Posten Sulfid-Niederschlag nach nochmaligem oberflächlichem Auswaschen vereinigt werden. Durch das Königliche Hüttenlaboratorium in Freiberg, an welches man sich im Bedarfsfalle wenden wolle, soll sodann ihre Abgabe an Interessenten zu einem die Darstellungskosten annähernd deckendem Preise erfolgen.

Verarbeitung des Sulfid-Niederschlages von Halsbrücke.

Der Niederschlag wird, um ihn gleichmässig zu benetzen und die darin enthaltenen harten Partikeln möglichst zu zerkleinern, mit wenig Wasser zu einem homogenen Brei zerrieben, dieser nach weiterer Wasserzugabe zum Sieden erhitzt, und nun solange Kalilauge zugefügt, bis die vorhandenen löslichen Sulfide in Lösung übergegangen sind. Man erhält eine dunkelgelbe, an der Luft Schwefel abscheidende Flüssigkeit, die man durch freiwillige Klärung von dem verbliebenen, die Sulfide der Schwermetalle enthaltenden Niederschlage trennt, worauf man letzteren durch Decantation auswäscht.

Die gelbe, alkalische Flüssigkeit versetzt man sodann mit soviel verdünnter Schwefelsäure, dass die gelösten Sulfide beinahe, aber nicht ganz, zur Abscheidung gelangen, derart, dass eine abfiltrirte Probe bei weiterem Säurezusatz eben noch eine ganz schwache Fällung von gelbem Schwefelarsen liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man zum Kochen und filtrirt den reichlichen gelben Niederschlag ab. Derselbe enthält alles Antimon, fast alles Arsen, viel freien Schwefel, aber kein Germanium. Zur Sicherheit kann man ihn nochmals der gleichen Behandlung unterwerfen, oder ihn doch aufbewahren.

Das Filtrat wird sodann mit Schwefelsäure mässig angesäuert, wobei Schwefelarsen ausfällt. Man filtrirt dasselbe, wenn es sich abgesetzt hat, ab und giebt es, da es etwas Germanium enthalten kann, einer späteren Verarbeitung zu.

In der Lösung ist jetzt neben ziemlich viel schwefelsaurem Kalium nur noch Germanium enthalten. Man ver-

setzt dieselbe mit sehr viel Schwefelsäure, mehr, als zur Ueberführung des neutralen Kaliumsulfates in saures nöthig ist, und verdampft auf dem Sandbade, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Das ist nöthig, um die niederen Säuren des Schwefels zu zerstören, welche die Ausfällung des Germaniums durch Schwefelwasserstoff verhindern würden; es wird aber auch dabei vorausgesetzt, dass die angewendeten Reagentien sämmtlich frei von Chlor seien, weil man anderenfalls Verluste durch Verflüchtigung von Germaniumchlorid erleiden würde. Die abgedampfte saure Masse behandelt man mit einer zu ihrer Lösung ausreichenden Menge heissen Wassers und sättigt sodann die wieder erkaltete, meist von Germaniumoxyd getrübte Flüssigkeit, ohne sie vorher zu filtriren, mit Schwefelwasserstoff. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure auf 9 Vol. Wasser) aus, spült ihn vom Filter in einen geräumigen Porzellantiegel, dampft zur Trockne, raucht die vorhandene Schwefelsäure ab und erhitzt den Rückstand an der Luft zum Glühen. Zuletzt befeuchtet man denselben mit concentrirter Salpetersäure, dampft wieder ab und glüht aufs Neue.

Das so erhaltene, noch unreine Germaniumoxyd übergiesst man in einem Platingefäss mit mässig starker Fluorwasserstoffsäure, filtrirt, wenn nöthig, die erhaltene Lösung und versetzt sie im concentrirten Zustande mit Fluorkalium. So erhält man eine reichliche Fällung von Kaliumgermaniumfluorid, während die vorhandenen Verunreinigungen in Lösung bleiben. Der feinkrystallinische, durchscheinende Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mehrmals mit kleinen Wassermengen gedeckt und zuletzt mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Er pflegt vollkommen rein zu sein, kann aber auch noch dem Umkrystallisiren unterworfen werden.

Da das Kaliumgermaniumfluorid nicht ganz unlöslich ist, so geht ein kleiner Theil desselben ins Filtrat über. Um ihn nicht zu verlieren, versetzt man dieses mit etwa $^1/_{10}$ seines Volumens Schwefelssäure und sättigt es mit

Schwefelwasserstoff. Der erhaltene, meist arsenhaltige Niederschlag wird einer späteren Verarbeitung zugegeben.

Es bleibt natürlich nicht ausgeschlossen, den so geringhaltigen Sulfidniederschlag von Halsbrücke vor der hier beschriebenen Verarbeitung einer Anreicherung zu unterwerfen. Diese erfolgt am besten auf dem Wege der Abröstung, wobei unter eintretender Schmelzung oder doch Erweichung der freie Schwefel und der grösste Theil des Schwefelarsens herausbrennt. Auf solche Weise liess sich das Gewicht des Niederschlags I um 85% vermindern, sodass der Gehalt an Germanium von 0,59% auf fast 4% stieg. Die Abröstung wurde bei anfänglich möglichst niedriger, später gesteigerter Temperatur in einem schiefliegenden hessischen Tiegel vorgenommen, und der schwach an die Tiegelwandung angefrittete Rückstand sodann im nämlichen Tiegel mit einem Gemenge von gleichen Theilen Soda und Schwefel bei Rothglühhitze geschmolzen. Die beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhaltene Schwefelnatriumlösung wurde dann genau so behandelt, wie die durch directes Auflösen des ursprünglichen Sulfidniederschlages in Kalilauge erhaltene Flüssigkeit. Ein Verlust an Germanium scheint bei der Abröstung nicht einzutreten.

Verarbeitung von Argyrodit.

Die Schwerlöslichkeit des Kaliumgermaniumfluorids kann man auch sehr zweckmässig bei der Verarbeitung des Argyrodits verwerthen. Der in solchem Falle einzuschlagende Weg ist folgender:

Eine Gemenge von 5 Thln. feingepulvertem Argyrodit, 6 Thln. Kalisalpeter und 3 Thln. kohlensaurem Kalium vertheilt man in kleine Papierpatronen und wirft diese, die jedesmalige schwache Verpuffung abwartend, eine nach der anderen in einen in Rothgluth befindlichen, geräumigen hessischen Tiegel. Zuletzt erhitzt man einige Zeit zum hellen Rothglühen und giesst dann die völlig flüssige Masse in ein angewärmtes eisernes Gefäss aus. Nach dem Erkalten zeigen sich zwei Schichten, von denen die eine aus

regulinischem Silber, die andere aus der alkalischen Salzschmelze besteht. Letztere enthält alles Germanium. Sie wird zerstossen und mit Wasser ausgekocht, wobei Eisenoxyd zurückbleibt, welches man abfiltrirt. Zu dem klaren Filtrat setzt man 7 Theile concentrirte Schwefelsäure und dampft ab, bis man der völligen Austreibung der Salpetersäure sicher ist. Die erhaltene saure Salzmasse löst man in kaltem Wasser und überlässt die Flüssigkeit der Abklärung. Der grösste Theil des Germaniums setzt sich dabei als weisses, dichtes Oxyd ab. Nach erfolgter Filtration fällt man mit Schwefelwasserstoff, wobei man einen im Wesentlichen aus Arsen- und Germaniumsulfid bestehenden Niederschlag erhält, den man abröstet und durch Behandlung mit Salpetersäure in unreines Oxyd überführt, welches man nach dem Glühen dem ersterhaltenen beigiebt. Dieses Oxyd löst man in Fluorwasserstoffsäure, filtrirt, wenn nöthig, und versetzt das concentrirte Filtrat mit Fluorkalium, worauf das erhaltene Kaliumgermaniumfluorid in der oben beschriebenen Weise ausgewaschen wird.

Ueberführung des Kaliumgermaniumfluorids in Germanium.

Das Kaliumgermaniumfluorid lässt sich zwar durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter schliesslicher Abscheidung von Germaniumoxyd zersetzen, aber diese Art der Zerlegung ist, wenn es sich nicht gerade um das Arbeiten in ganz kleinem Maassstabe handelt, auf das Dringendste zu widerrathen, da man dabei sehr erhebliche Verluste durch Verflüchtigung von Germaniumfluorid erleiden kann. Die Reduction des Salzes durch Wasserstoff ist des entweichenden Fluorwasserstoffs halber unbequem, diejenige mit Natrium führt ebenfalls zu Verlusten und liefert das Germanium in Pulverform, in welcher es sich schwierig von dem schwerlöslichen Fluornatrium trennen lässt. Ungleich besser gelangt man zum Ziele, wenn man das Doppelfluorid durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium und Schwefel oder durch längere Digestion mit Schwefelammonium in lösliches

Sulfosalz überführt, dessen Lösung mit einem bedeutenden Ueberschuss an Schwefelsäure versetzt und sodann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt. Der so erhaltene weisse Niederschlag von Germaniumsulfid wird mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 9 Vol. H_2O) ausgewaschen, wobei man ihn zweckmässig nach jedesmaligem Abtropfen vom Filter spült, ihn mit einer neuen Quantität der Waschflüssigkeiit gehörig durchrührt und dann auf das Filter zurückbringt. Ist das Auswaschen beendet, so führt man den Niederschlag mit Hilfe der Spritzflasche in eine Porzellanschale über und bringt die breiige Masse auf dem Sandbade zur Trockne, zuletzt bis zum Wegrauchen der Schwefelsäure erhitzend. So erhält man ein Gemenge von Germaniumoxyd und Germaniumsulfid, welches man im Porzellantiegel nach Möglichkeit abröstet und sodann längere Zeit mit Salpetersäure erwärmt, worauf man den Säureüberschuss durch Abdampfen entfernt. Das erhaltene Oxyd wird geglüht, hierauf zur Beseitigung der darin enthaltenen Schwefelsäure mit concentrirtem Ammoniak digerirt und das Glühen nach vorhergegangenem Trocknen wiederholt.

Kleine Mengen des so erhaltenen Oxyds kann man durch Erhitzung im Wasserstoffstrom in Germanium überführen, grössere reducirt man zweckmässiger mit Kohle. In letzterem Falle mengt man das Oxyd innig mit 15—20% Stärkemehl, erhitzt das Gemenge in einer Porzellanreibschale auf dem Wasserbade und befeuchtet es unter Drücken und Kneten mit wenig siedendem Wasser, bis ein plastischer Teig entstanden ist, der sich zwischen den Fingern eben zu kleinen Kugeln formen lässt. Diese trocknet man in ganz gelinder Wärme, schichtet sie in einem Tiegel mit Holzkohlenpulver und setzt sie etwa eine Stunde lang voller Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten findet man eine jede dieser Kugeln in einen mehr oder minder deutlich geflossenen Regulus von Germanium umgewandelt. Man entfernt hierauf die anhaftende Kohle durch Abspülen mit Wasser, bringt das Germanium in einen Porzellantiegel, überschichtet es mit gepulvertem Boraxglas und erhitzt im Gasofen zum Schmelzen. So erhält man einen einzigen, äusserst spröden

Regulus, der auch bei sehr vorsichtigem Zerschlagen des Tiegels zu zerklüften pflegt. Seine Aussenseite ist meist krystallinisch und aus der Mitte seiner Oberfläche erhebt sich eine aus Octaëdern gebildete Auftreibung. Das Boraxglas enthält zuweilen nicht unbeträchtliche Mengen Germaniumoxydul und kann entweder verarbeitet oder für spätere Schmelzungen aufbewahrt werden.

Verbindungen des Germaniums.

Die Untersuchungen, über welche im Nachstehenden Bericht erstattet werden soll, erstreckten sich namentlich auf die Verbindungen des Germaniums mit einwerthigen Körpern, wie den Halogenen, den Alkoholradicalen und dem Wasserstoff. Dieselben sind noch lückenhaft, bieten aber doch zahlreiche Anhaltspunkte für die weitere Forschung dar und verbreiten vor Allem volles Licht über den chemischen Charakter des Germaniums.

Verbindungen des Germaniums mit dem Chlor.

Germaniumchlorür, $GeCl_2$. Diese Verbindung hat bis jetzt im reinen Zustande noch nicht dargestellt werden können. Wahrscheinlich wird sie durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Germaniumsulfür erhalten, was jedoch noch des bestimmten Nachweises bedarf. Hier möge nur berichtigend und ergänzend nachgetragen werden, dass das beim Erhitzen von Germanium im Chlorwasserstoffstrom entstehende Produkt, der früher bereits geäusserten Vermuthung entsprechend [1]), nicht das Dichlorid, sondern das Germaniumchloroform ist.

Germaniumchlorid, $GeCl_4$ wird nicht allein nach den früher bereits beschriebenen Methoden [2]), sondern auch durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Germaniumsulfid und Quecksilberchlorid erhalten, wobei Zinnober im Rückstande bleibt. Die Flüssigkeit, deren Eigenschaften

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 222. (1886.)
[2]) Das. S. 223.

schon beschrieben worden sind, widersteht hohen Kältegraden und lässt sich in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, also bei etwa -100^{0}, noch nicht zum Erstarren bringen.

Germaniumchloroform, $GeHCl_3$. Als gepulvertes, in einem Porzellanschiffchen befindliches Germanium in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas gelinde erhitzt wurde, begann es darin zu erglühen, und zwar dauerte die Glüherscheinung auch nach Entfernung der Lampe noch eine Zeit lang fort. Man musste dann auf's Neue erhitzen, doch genügte eine ganz geringe Erwärmung, um die Verbrennung im Gange zu erhalten. Immerhin vollzog sich dieselbe, von vorn nach hinten vorwärts schreitend, ziemlich langsam, so dass sie bei Anwendung von 3 Grm. Germanium 1—$1^1/_2$ Stunde Zeit beanspruchte. Das entweichende Wasserstoffgas konnte über Kalilauge aufgefangen und deutlich als solches erkannt werden; die Reaction verlief somit nach dem Vorgange:

$$Ge + 3\,HCl = GeHCl_3 + 2\,H.$$

Der mit überschüssigem Chlorwasserstoff gemengte Dampf des Germaniumchloroforms liess sich nur schwierig zur vollkommenen Condensation bringen. Man leitete ihn durch zwei viel Oberfläche darbietende, mit Eis und Kochsalz gekühlte Vorlagen, aber trotzdem ging noch eine beträchtliche Menge des Produkts in die den Schluss des Apparates bildende, mit Wasser gefüllte Waschflasche über.

Man erhielt zwei Flüssigkeiten von verschiedener Beschaffenheit und verschiedenem Verhalten. Die eine war dünn, leicht zusammenfliessend, leichtflüchtig; die andere floss träger, scheinbar ölartig, haftete lange am Glase und schien bedeutend höheren Siedepunkt und grösseres Lichtbrechungsvermögen zu besitzen, als die erste. Die dünnere Flüssigkeit war das Germaniumchloroform, sie waltete ihrer Menge nach beträchlich vor und war durch die zweite, ein Oxychlorid, milchig getrübt. Bei längerem Stehen trat jedoch eine Sonderung ein; es erfolgte die Abscheidung von Oeltröpfchen, die sich zuerst auf die Oberfläche begaben,

aber, wenn sie sich dort vereinigt hatten, in Gestalt grösserer Tropfen zu Boden sanken, woraus sich schliessen lässt, dass das specifische Gewicht beider Verbindungen nahezu das gleiche sein muss. Es wurde versucht, diese Flüssigkeiten durch Destillation zu trennen, aber trotz seiner offenbar geringeren Flüchtigkeit ging bei 110° ein Theil des Oxychlorids mit dem Germaniumchloroform über, dieses auf's Neue milchig trübend. Zuletzt blieb ein rothgefärbter, im Wesentlichen aus Oxydul bestehender Destillationsrückstand, der bei fortgesetztem Erhitzen unter stetem Steigen des Thermometers nahezu schwarz wurde, während vorwiegend öliges Oxychlorid überdestillirte.

Man suchte nun das Germaniumchloroform durch freiwillige Klärung in einer engen Hahnröhre von dem beigemengten Oxychlorid zu befreien. Das gelang auch vollkommen; die Oeltröpfchen stiegen im Verlauf von mehreren Tagen an die Oberfläche, und das darunter befindliche Germaniumchloroform konnte nun durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes zum Abfluss gebracht werden. Aber sowie es mit der äusseren Luft in Berührung kam, trat wieder milchige Trübung ein, ein Beweis dafür, dass die Flüssigkeit in hohem Grade oxydabel ist und sich mit dem Sauerstoff der Luft umsetzt, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$GeHCl_3 + O = GeOCl_2 + HCl.$$

Schliesslich gelang ihre Isolirung noch dadurch, dass man nach erfolgter Abklärung die lange capillare Spitze einer mit Kohlensäure gefüllten, vorher erwärmten Glaskugel vorsichtig in die Hahnröhre einsenkte und nach erfolgter Aufsaugung die Capillare abschmolz. Die erhitzte Stelle nahm dabei dunkle Färbung an; die Verbindung scheint eben in hohem Grade veränderlich und zersetzbar zu sein und zwar vollzieht sich in höherer Temperatur die Zersetzung wahrscheinlich analog derjenigen des Siliciumchloroforms nach der Gleichung:

$$2\,GeHCl_3 = Ge + GeCl_4 + 2\,HCl,$$

so dass also die Schwärzung durch ausgeschiedenes Germanium verursacht wird. Im Uebrigen sind die Eigenschaften

dieser Verbindung, soweit sie bis jetzt ermittelt werden konnten, bereits beschrieben worden.[1])

Trotz der Schwierigkeit seiner Darstellung war das Präparat sehr rein ausgefallen, wie seine Untersuchung zeigte. Es erstreckte sich diese nur auf die Bestimmung des Chlorgehaltes durch Titriren. Man zertrümmerte ein mit der Verbindung gefülltes Glaskügelchen unter einer Lösung von kohlensaurem Natrium, wobei gelbrothes Oxydul zur Ausscheidung gelangte, säuerte mit Salpetersäure an, fügte titrirte Silberlösung in gemessenem Ueberschuss zu und erhielt dabei einen sich unter Ausscheidung von Silber rasch schwärzenden Chlorsilberniederschlag. Nach dem vollständigen Absetzen desselben goss man die Flüssigkeit ab, brachte das Chlorsilber durch Ammoniak in Lösung, wusch das verbleibende Silber aus, löste es in Salpetersäure und vereinigte diese Lösung, sowie die ammoniakalische des Chlorsilbers, mit der zuerst erhaltenen salpetersauren Flüssigkeit, worauf sich rein weisses Chlorsiber abschied. Der in Lösung verbliebene Silberüberschuss wurde mit Schwefelcyanammonium zurücktitrirt.

Es ergab sich, dass 0,2416 Grm. Germaniumchloroform 40,50 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$ verbraucht hatten, was auf einen Gehalt von 59,29% Chlor führt.

		Berechnet:	Gefunden:
Ge	= 72,32	40,31	—
H	= 1,00	0,56	—
3Cl	= 106,11	59,13	59,29
	179,43	100,00	

Aus der Formel $GeHCl_3$ berechnet sich die Dampfdichte der Verbindung zu 6,21, während diejenige des Germaniumchlorürs, $GeCl_2$, nur 4,95 sein würde. Herr Victor Meyer[2]) in Göttingen hatte die besondere Gefälligkeit, in Gemeinschaft mit Herrn Justus Mensching die Dampfdichte des Germaniumchloroforms in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff experimentell festzustellen. Das Ergebniss dieser Bestimmung, welche bei 178° vorgenommen wurde,

[1]) Dies Journ. [2] 34, 222. (1886.)

[2]) Victor Meyer, Brief, Göttingen, 30. Juli 1887.

weicht von der berechneten Dampfdichte erheblich ab, vielleicht weil die Verbindung dabei eine theilweise Zersetzung erlitt, wie ein auf der Wandung des Glaskügelchens aufsitzender rother Beschlag verrieth. Die beobachteten Daten waren folgende:

Substanz	0,5304 Grm.
Volumen	83 Ccm.
Temperatur	23°
Barometerstand . . .	754 Mm.
Dampfdichte	5,55

Germaniumoxychlorid, $GeOCl_2$ (?). Wie oben mitgetheilt worden ist, trübt sich das Germaniumchloroform in Berührung mit der Luft unter Abscheidung feiner, allmählich zusammenfliessender Tröpfchen, die nichts Anderes als ein Oxychlorid sein können und deren Bildung wahrscheinlich nach dem Vorgange

$$GeHCl_3 + O = GeOCl_2 + HCl$$

erfolgt. Leitet man durch Germaniumchloroform einen durch eine feine Capillare austretenden Luft- oder Sauerstoffstrom, so tritt Erhitzung ein, während gleichzeitig reichlich Salzsäuregas entweicht und eine bedeutende Menge der Verbindung dampfförmig mit sich fortführt. Dabei beobachtet man eine stetig zunehmende Trübung der Flüssigkeit, die gebildeten Oeltröpfchen vereinigen sich nach und nach zu grösseren, die erst auf der Oberfläche schwimmen, sich aber später zu Boden senken. Die Reindarstellung der Verbindung und die Feststellung ihrer Eigenschaften hat sich bis jetzt noch nicht ermöglichen lassen und ein Versuch, welchen die Herren Victor Meyer und Justus Mensching zum Zwecke ihrer Dampfdichtbestimmung zu unternehmen die Güte hatten, ist leider durch Springen des Apparates vereitelt worden. Es erscheint das Germaniumoxychlorid als eine farblose, nicht rauchende Flüssigkeit, welche weit über 100° siedet, sich nicht mit dem Germaniumchloroform mischt und grössere Consistenz als dieses besitzt. Auf Glasflächen breitet es sich, ölige Streifen bildend, unter starker Adhäsion aus, bei der Destillation scheint es keine Zersetzung zu erleiden.

Verbindungen des Germaniums mit dem Brom.

Germaniumbromid, $GeBr_4$, ist bis jetzt nur in kleiner Menge dargestellt worden. Germanium entzündet sich beim gelinden Erhitzen im Bromdampf und verbrennt mit fahlem, gelblichen Lichte zu einer leicht verdichtbaren, von überschüssigem Brom gelb gefärbten Flüssigkeit, der man durch Umdestilliren mit Quecksilber das freie Brom entziehen kann. Durch Erhitzen eines Gemenges von pulverförmigem Germanium mit Quecksilberbromid erhält man die Flüssigkeit ohne Weiteres im farblosen Zustande; sie bildet ein leichtbewegliches, stark rauchendes Liquidum, welches bei 0° oder wenig darunter zur weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Beim Eingiessen derselben in Wasser erfolgt unter Erhitzung Ausscheidung von weissem Oxyd. Die Bestimmung des Siedepunktes und des specifischen Gewichts war der Unzulänglichkeit des Materials halber bis jetzt nicht möglich.

Verbindungen des Germaniums mit dem Fluor.

Im Hinblick auf die Lehre von der Periodicität der Elemente war es von grosser Wichtigkeit, die Verbindungen des Germaniums mit dem Fluor kennen zu lernen. Mussten doch deren Eigenschaften in weitgehendem Grade ausschlaggebend für die dem neuen Elemente zukommende Stellung sein und namentlich über die Beziehungen desselben zum Silicium und Zinn, wie andererseits zum Titan und Zirkonium entscheiden.

Germaniumfluorür, GeF_2. Diese Verbindung ist noch nicht rein dargestellt worden, doch sind Anzeichen für ihre Existenz vorhanden. Erhitzt man nämlich Kaliumgermaniumfluorid gelinde im Wasserstoffstrom, so bildet sich eine dunkelfarbige Masse, die bei der Behandlung mit Wasser unter Rücklassung von reducirtem pulverförmigem Germanium eine Lösung giebt, aus welcher Schwefelwasserstoff braunrothes Sulfür niederschlägt. Es scheint also die Reduction unter Umständen nur bis zur Bildung einer niederen Verbindungsstufe vorzuschreiten. Germanium wird

auch im feingepulverten Zustande und im Contact mit Platin nicht von Fluorwasserstoffsäure angegriffen.

Germaniumflorid, GeF_4. Uebergiesst man Germaniumoxyd mit rauchender Fluorwasserstoffsäure von 40% Gehalt, so tritt eine so heftige Reaction ein, dass die Masse verstäubt und umhergeworfen wird. Auch minder concentrirte Säure von 20% Gehalt wirkt noch sehr kräftig und löst das Oxyd im Augenblicke unter Zischen und Erhitzung auf. Will man die Lösung in etwas grösserem Massstabe vornehmen, so ist es, wenn man nicht Verluste erleiden soll, nöthig, das Oxyd mit etwas Wasser zum Brei anzurühren und dann erst die Fluorwasserstoffsäure zuzusetzen.

Eine derartige, unter Anwendung von überschüssigem Oxyd bereitete, also von Fluorwasserstoff freie Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure eine klare, dickliche Flüssigkeit, welche mit grosser Begierde Wasser anzieht, bei mehrtägigem Verweilen im Exsiccator aber zu erstarren beginnt und sich nach und nach vollkommen in eine weisse, durchscheinende, aus undeutlich ausgebildeten, warzigen Krystallen bestehende Masse verwandelt. Dieses Verhalten ist demjenigen des Titanfluorids ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dass dieses, wie auch das Zirkoniumfluorid, beim Auflösen in Wasser unlösliches Oxyfluorid abscheidet, während die Germaniumverbindung eine klare Lösung giebt. Jene Krystalle sind im hohen Grade zerfliesslich, bilden sich aber unter dem Exsiccator immer wieder. In Glasgefässen kann man sie nicht aufbewahren, weil sie dieselben angreifen. Aus der Menge des angewendeten Germaniumoxyds und dem Gewichte des erhaltenen krystallisirten Fluorids ergab sich, dass die Verbindung Krystallwasser enthält und, entsprechend dem Zirkoniumfluorid, nach der Formel $GeF_4 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist. Die Zusammensetzung ist eine constante und sie kommt auch schon dem erwähnten Syrup vor Eintritt der Krystallisation zu. Sie würde entsprechen:

		Berechnet:	Gefunden:	
GeF_4	= 148,72	73,40	74,61	74,08
$3H_2O$	= 53,88	26,60	25,39	25,92
	202,60	100,00	100,00	100,00

Beim gelindesten Erwärmen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser; versucht man, es durch fortgesetztes Erhitzen auf dem Wasserbade zu entwässern, so bedeckt es sich, so wie das Zirkoniumfluorid, mit einer weissen Oxydhaut, während Fluorwasserstoff entweicht. Steigert man die Erhitzung auf dem Sandbade, so nimmt die Oxydbildung stetig zu, und das Salz löst sich nun nicht mehr klar in Wasser auf; ist die Siedetemperatur der Schwefelsäure erreicht, so beobachtet man, dass die Oxyddecke von deutlich sichtbaren, weisslichen Dämpfen durchbrochen wird, die aus Fluorwasserstoff, aber auch aus Germaniumfluorid bestehen, und treibt man die Erhitzung schliesslich bis zum Glühen, so bleibt nur noch Germaniumoxyd zurück, dessen Menge jedoch nur etwa halb soviel beträgt, als man zur Darstellung des Fluorids verwendet hatte. Aus diesen Beobachtungen geht unleugbar hervor, dass das Germaniumfluorid flüchtig ist.

Mendelejeff[1]) spricht in seiner Schilderung des Ekasiliciums die Erwartung aus, dass Fluor-Ekasilicium in Uebereinstimmung mit den analogen Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Zinns nicht gasförmig sein werde, ohne damit seine Verdampfbarkeit in Abrede zu stellen. Gerhard Krüss und L. F. Nilson[2]) erhielten beim Abdampfen einer mit Schwefelsäure versetzten Auflösung von Germaniumoxyd in Fluorwasserstoffsäure die angewendete Oxydmenge verlustlos wieder und ziehen daraus den Schluss, dass hierbei kein Fluorid entweiche. Da ihre Versuche jedoch nur mit geringen Mengen vorgenommen wurden, so waren die Verhältnisse der Bildung von Oxyd vielleicht besonders günstig; in Wirklichkeit vermag unter geeigneten Umständen die Verflüchtigung von Germaniumfluorid wenigstens theilweise einzutreten, namentlich wenn kein Wasser zugegen ist, oder dessen Wirkung durch stark hygroskopische Substanzen abgeschwächt wird. Dies ergiebt sich zweifellos aus folgenden Versuchen:

---

[1]) Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl. 8, 200. (1872); dies. Journ. [2] 34, 197. (1886.)

[2]) Gerhard Krüss u. L. F. Nilson, Ber. 20, 1698. (1887.)

1. Krystallisirtes, wasserhaltiges Germaniumfluorid, $GeF_4 + 3H_2O$, wurde in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in ein Platinrohr mit rechtwinkliger Abbiegung eingeschoben und unter Durchleiten eines sehr langsamen, die Zersetzungsprodukte abführenden Stromes von Kohlensäure bei allmählich gesteigerter Temperatur zuletzt bis zum Rothglühen erhitzt. Als Vorlage diente eine kleine, mit wenig Wasser gefüllte Platinschale, und zwar liess man das Rohr unmittelbar über dem Wasserspiegel ausmünden. Anfänglich trat schwach rauchendes Fluorwasserstoffgas, später ein nebeliger Dampf auf, der indessen vom Wasser schwierig verschluckt wurde. Auch als man die Rohrmündung in das Wasser eintauchen liess, war die Absorption eine mangelhafte, und jede Gasblase verursachte die Bildung eines Dampfwölkchens. Im Wasser fand sich nur wenig Germanium gelöst, die Verflüchtigung war also eine geringe gewesen; das angewendete Fluorid erwies sich nach der Erhitzung als vollständig in reines fluorfreies Germaniumoxyd übergegangen.

2. Germaniumoxyd und Flussspath, beide von ausgezeichneter Reinheit, wurden im feingepulverten und frischgeglühten Zustande innig gemengt, das Gemenge in einem Platintiegel mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure übergossen und sehr langsam erst bis zum Verdampfen der Schwefelsäure, zuletzt bis zum Glühen erhitzt. Auf 0,1417 Grm. Germaniumoxyd wendete man 0,2649 Grm. (statt theoretisch 0,2117 Grm.) Flussspath, also einen kleinen Ueberschuss, an und hätte nun, vorausgesetzt, dass kein Germanium sich verflüchtigte, 0,6034 Grm. eines Gemenges von 0,1417 Grm. GeO_2 und 0,4617 Grm. $CaSO_4$ erhalten müssen. Statt dessen wog der Rückstand nach dem Glühen 0,4685 Grm., so dass also nur noch 0,0068 Grm., das sind 4,79% des angewendeten Germaniumoxyds darin enthalten waren, während die Hauptmenge sich als Fluorid verflüchtigt haben musste.

3. Derselbe Versuch wurde, um die Entstehung freien Fluorwasserstoffs zu verhindern, unter Anwendung von überschüssigem Germaniumoxyd in einem kleinen Destillirapparate aus Platin vorgenommen, wodurch es möglich wurde, das

entstehende flüchtige Produkt auf seine Beschaffenheit zu prüfen. Der Gleichung:

$$GeO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = GeF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

entsprechend, würde man auf die angewendeten 0,8100 Grm. Germaniumoxyd 1,2099 Grm. Flussspath nöthig gehabt haben; statt dessen brachte man nur 0,9508 Grm. in Anwendung und erhitzte das Gemenge mit 5 Ccm. concentrirter Schwefelsäure, also einem zur Wasserbindung sicher ausreichenden Ueberschusse. Schon beim gelinden Erhitzen entwichen saure Dämpfe von heftig stechendem Geruch, die beim Austritt an die Luft einen weissen Qualm bildeten. Man leitete diese Dämpfe unter Wasser, welches sich in einem zur Hälfte damit gefüllten Platintiegel befand; sie wurden davon lebhaft aufgenommen, doch erfüllte sich der Tiegel über dem Wasserspiegel dabei mit jenem dicken, weissen, wogenden Qualm und beim Zerplatzen der einzelnen Gasblasen lösten sich daraus oft schöne Wirbelringe los. Der Rückstand enthielt noch viel Germaniumoxyd, wie das, da ein Ueberschuss desselben zur Anwendung gekommen war, ja auch nicht anders sein konnte. Die Eigenschaften des aus der Einwirkung des Germaniumfluorids auf das Wasser hervorgegangenen Wasserstoffgermaniumfluorids sollen weiter unten Besprechung finden.

4. Erhitzt man Kaliumgermaniumfluorid mit verdünnter Schwefelsäure bis zum vollkommenen Verjagen des Ueberschusses der letzteren, so entweicht ebenfalls Germaniumfluorid in nicht unbeträchtlicher Menge, während ein anderer Theil des Germaniums als Oxyd, mit schwefelsaurem Kalium gemengt, im Rückstande bleibt. So wurden u. A. 0,5460 Grm. reinstes, wiederholt umkrystallisirtes Fluordoppelsalz mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, der Säureüberschuss sodann abgeraucht, der Rückstand schliesslich erst für sich, dann nach dem Durchfeuchten mit Ammoniak und darauf folgendem Trocknen zum Rothglühen erhitzt. Wenn hierbei kein Germaniumfluorid entwichen wäre, so hätte die angewendete Salzmenge 0,5746 Grm. Rückstand, aus 0,2154 Grm. GeO_2 und 0.3592 Grm. K_2SO_4 bestehend, ergeben müssen; in Wirklichkeit betrug dessen Gewicht aber

nur 0,5450 Grm., es waren also 0,0296 Grm. = 5,42% des Germaniumoxydes in Gestalt von Fluorid verflüchtigt worden.

Diese Wahrnehmung steht nicht im Einklange mit der von Gerhard Krüss und L. F. Nilson gemachten Angabe, der zufolge bei der erwähnten Behandlung des Kaliumgermaniumfluorids der volle Betrag des darin enthaltenen Germaniums in Gestalt von Oxyd zurückerhalten wird. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass, wie viele Versuche gezeigt haben, der Ausfall ein sehr verschiedener sein kann, je nach dem Verdünnungsgrade der angewendeten Schwefelsäure, dem langsameren oder schnelleren Verlauf der Verdampfung und dem Massstabe, in welchem die Zersetzung des Salzes vorgenommen wird. Die Verflüchtigung von Germanium in Gestalt von Fluorid kann unter Umständen eine noch weitaus beträchtlichere sein, als die im vorstehenden Falle beobachtete, und ich habe, als mir dieses Verhalten noch nicht bekannt war, bei der Zersetzung grösserer Mengen des Fluordoppelsalzes wiederholt ganz namhafte Verluste an Germanium erlitten.

Die Eigenschaften des reinen Fluorids sind bis jetzt noch nicht festgestellt worden, doch soll nach Beschaffung der dazu erforderlichen Platinapparate versucht werden, die Verbindung zu isoliren.

Wasserstoffgermaniumfluorid, H_2GeF_6. Als man die Dämpfe des Germaniumfluorids, wie sie bei Versuch 3 (S. 196) erhalten wurden, in Wasser leitete und sie solchergestalt zur Absorption brachte, erhielt man eine farblose, klare Flüssigkeit von stark saurer Reaction, die Lösung einer der Kieselfluorwasserstoffsäure entsprechenden Germaniumverbindung. Abscheidung von Germaniumoxyd (vielleicht besser und richtiger Germaniumsäure oder Germansäure) trat dabei nicht ein, weil dasselbe relativ bedeutende Löslichkeit besitzt. Ueberliess man die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so hinterblieb ein dickliches, geruchloses, sehr saures Liquidum, aus welchem sich kleine Krystallnadeln von Germaniumoxyd absetzten. Es scheint, dass das Wasserstoffgermaniumfluorid schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verdunsten vermag, denn während mehrtägigen Verweilens

im Exsiccator wurde dessen Glasglocke angegriffen und ihr Innenraum erfüllte sich mit einem sauer und stechend riechenden Dunst, der allerdings theilweise auch von gebildetem Fluorsilicium herrühren konnte. Der Siedepunkt des Wasserstoffgermaniumfluorids liegt über demjenigen des Wassers, aber im Vacuum lässt es sich schon aus dem Wasserbade abdestilliren und man würde dasselbe auf solche Weise rein darstellen können, freilich nur in Platingefässen, da es auf Glas angreifende Wirkung äussert.

Zusatz von wenig Ammoniak lässt die Flüssigkeit unverändert, mehr erzeugt darin einen weissen, voluminösen Niederschlag von Oxyd, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder abscheidet. Kalilauge und Kaliumsalze bewirken sofort eine reichliche Fällung von Kaliumgermaniumfluorid, äussern also ein ähnliches Verhalten, wie gegen die Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6. Von den Salzen des Wasserstoffgermaniumfluorids ist bis jetzt nur das Kaliumsalz eingehender untersucht und bereits von Gerhard Krüss und L. F. Nilson (a. a. O.) beschrieben worden. Auch ich habe bei Fortsetzung meiner Arbeiten über das Germanium dieser Verbindung in erster Linie Aufmerksamkeit geschenkt, denn ihre Existenz beweist auf das Schlagendste die Zugehörigkeit des Germaniums zur Gruppe der vierwerthigen Elemente und bestätigt in geradezu glänzender Weise die Voraussage Mendelejeff's, welche lautet:

„Es unterliegt keinem Zweifel, dass Ekasilicium eine Reihe mit entsprechenden Salzen von Silicium, Titan, Zirkonium und Zinn isomorpher Fluordoppelsalze liefern wird. Das Kaliumsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen."

Das Kaliumgermaniumfluorid ist von mir in der immerhin beträchtlichen Menge von etwa 150 Grm. dargestellt worden, leider aber habe ich bei der Weiterverarbeitung desselben durch Verflüchtigung von Germaniumfluorid grosse Verluste erlitten. Man erhält das Salz auf das Leichteste, indem man 2 Thle. Germaniumoxyd in 12 Thln. Fluorwasserstoffsäure von 20% Gehalt löst und eine concentrirte Lösung

von 3 Thln. Chlorkalium zufügt. Die Flüssigkeit verwandelt sich hierbei im ersten Augenblick in eine dicke, durchscheinende Gallerte, ähnlich der Kieselgallerte, so dass das Ganze zum Erstarren kommt. Aber schon beim Umrühren verliert die Masse an Consistenz, wird wieder flüssig und das Salz geht in ein zartes, dichtes Krystallmehl über. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen scheidet sich das Salz allmählich als durchscheinender Niederschlag ab. Derselbe erinnert dann in seiner Beschaffenheit an das Kaliumsiliciumfluorid, besitzt aber keine Fluorescenz. Sehr verdünnte Lösungen werden nicht gefällt, erst nach starkem Zusatz von Alkohol beginnt die Ausscheidung des Doppelfluorids, und in diesem Falle besitzt dasselbe die gallertartige, durchscheinende Beschaffenheit in besonders hohem Grade und behält sie auch beim Abfiltriren. Das Auswaschen des Kaliumgermaniumfluorids bewirkt man auf dem Filter durch wiederholte kleine Aufgüsse von Wasser, dann von verdünntem, zuletzt von reinem Alkohol. Beim Trocknen erhält man das Salz in Gestalt eines zarten, weissen Krystallmehls.

Das Kaliumgermaniumfluorid ist gleich der entsprechenden Siliciumverbindung wasserfrei, während die Doppelfluoride des Titans, Zirkoniums und Zinns bekanntlich 1 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse desselben beschränkte sich auf die Bestimmung seines Gehaltes an Kalium; zu diesem Zwecke wurde das mehrfach umkrystallisirte und längere Zeit unter dem Exsiccator aufbewahrt gewesene Salz bis zur vollkommenen Lösung mit verdünntem Schwefelammonium behandelt, hierauf ein beträchtlicher Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zugefügt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das erhaltene Germaniumsulfid abfiltrirt. Man wusch dasselbe mit Schwefelwasserstoffwasser aus, dem ein Fünftel seines Volumens Salzsäure zugesetzt worden war, verdampfte das Filtrat zur Trockne, verflüchtigte die Ammoniumsalze durch gelindes Erhitzen und führte den Rückstand in neutrales Kaliumsulfat über. Hierbei gaben:

1. 0,3306 Grm. Kaliumgermaniumfluorid 0,2180 Grm. K_2SO_4.
2. 0,3091 Grm. Kaliumgermaniumfluorid 0,2042 Grm. K_2SO_4.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Salzes, wie folgt

		Berechnet:	Gefunden:	
2K =	78,04	29,53	29,60	29,66
Ge =	72,32	27,37	—	—
6F =	113,88	43,10	—	—
	264,24	100,00		

Das Kaliumgermaniumfluorid ist in kochendem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol nicht löslich. Um die Löslichkeit zu bestimmen, brachte man die bei einer bestimmten Temperatur gesättigte, überschüssiges Salz enthaltende Lösung in einer gewogenen Glaskugel mit langem, capillarem Rohransatz zur Aufsaugung, wobei die Spitze der Capillare, behufs Rückhaltung der festen Salzpartikel mit einem darüber gebundenen Baumwollfilter versehen wurde. Nachdem die gefüllte Glaskugel gewogen worden war, zertrümmerte man sie und führte die Lösung in einen gewogenen Platintiegel über, in welchem man sie auf dem Wasserbade zur Trockne brachte. Die Uebereinstimmung der gefundenen Beträge war keine ganz befriedigende; im Mittel ergab sich, dass 1 Thl. Kaliumgermaniumfluorid an Wasser zur Lösung erfordert:

		nach Krüss u. Nilson
bei 18°	173,98 Thle.	184,61 Thle.
„ 100°	34,07 „	38,76 „

Das Kaliumgermaniumfluorid krystallisirt hexagonal. Aus der heiss gesättigten Lösung wurden beim Erkalten kleine, gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche nach Hrn. P. Mann eine Combination der hexagonalen Säule mit der Basis darstellen, während beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure sich im Verlaufe mehrerer Wochen sechsseitige Täfelchen und Blättchen abgesetzt hatten, die sich als Combination der vorherrschend ausgebildeten Basis mit der hexagonalen Pyramide erwiesen.[1])

Concentrirte Schwefelsäure wirkt unter Freiwerden von

[1]) Vergl. hierüber auch die Mittheilungen von G. Krüss u. L. F. Nilson (Ber. **20**, 1699 (1887)), denen zufolge die vollkommene Isomorphie des Kaliumgermaniumfluorids mit dem Ammoniumsiliciumfluorid erwiesen ist.

Fluorwasserstoff ziemlich kräftig auf das Kaliumgermaniumfluorid ein. Verdünnt man dieselbe mit ihrem gleichen Volumen Wasser, so tritt beim darauf folgenden Erhitzen die Entwicklung des Fluorwasserstoffgases unter mässigem Aufschäumen ein, und später beginnt auch Germaniumfluorid sich mit zu verflüchtigen. Der dickflüssige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, krystallinisch-strahligen, anscheinend homogenen Salzmasse, die jedoch beim Uebergiessen mit kaltem Wasser ein weisses, sandiges, oft halbdurchsichtige Schalen und Krusten bildendes Oxyd abscheidet, während schwefelsaures Kalium nebst etwas Germanium in Lösung geht. Zuweilen ist dieses Oxyd noch fluorhaltig; es geräth dann noch unter der Glühhitze in teigigen Fluss und man beobachtet dabei das Entweichen weisser Dämpfe.

Bezüglich des Verhaltens des Kaliumgermaniumfluorids beim Erhitzen stimmen meine Wahrnehmungen nicht mit denen von G. Krüss und L. F. Nilson überein. Letzteren zufolge kann man das Salz zum Rothglühen erhitzen, ohne dass es schmilzt oder Gewichtsabnahme zeigt. Als ich 0,2395 Grm. der sorgfältig im Exsiccator getrockneten Verbindung über dem Gasbrenner zum ganz dunklen Glühen erhitzte, trat keine Schmelzung ein, aber beim mässigen Rothglühen schon erfolgte diese. Es entstand ein weisses Email, welches sich beim Erkalten stark zusammenzog und sich unter Knistern von der Wandung des Platintiegels ablöste. Wurde volle Rothglühhitze angewendet, so zog sich die flüssige Masse an der Tiegelwandung empor, auch beobachtete man deutlich das Entweichen weisslicher Dämpfe, während das Salz seine emailartige Beschaffenheit beibehielt. Nach einstündigem Erhitzen erschien die Masse in der Hitze glasig und durchsichtig, und auch beim Erkalten trat nur schwache Trübung ein. Mit Wasser behandelt, schied sie weisses Germaniumoxyd ab, während die Flüssigkeit alkalische Reaction annahm. Die Gewichtsabnahme war während des Glühens eine stetig wachsende, sie betrug:

1 Min. ganz dunkles Glühen bei bedecktem Tiegel 0,41 %.
1 Min. schwaches Rothglühen bei bedecktem Tiegel 3,75 %.
1 Min. volles Rothglühen bei bedecktem Tiegel 9,14 %.

10 Min. volles Rothglühen bei bedecktem Tiegel 19,04 %.
10 Min. volles Rothglühen bei offenem Tiegel 24,30 %.
1 Stunde volles Rothglühen bei offenem Tiegel 29,01 %.

Erhitzt man das Kaliumgermaniumfluorid in einem Strome von trockenem Wasserstoff gelinde, so entweicht reichlich Fluorwasserstoff, und es bleibt eine dunkelfarbige Substanz zurück, in welcher neben Germanium jedenfalls Germaniumfluorür enthalten ist. Natrium bewirkt in höherer Temperatur vollständige Reduction, aber dieselbe ist mit Verlust an Germanium verbunden, auch wenn man einen verdünnenden Zusatz von Chlorkalium giebt. Als ein Gemenge von 1 Thl. Doppelfluorid mit 2 Thln. Chlorkalium und 0,4 Thln. zerschnittenem Natrium, auf welches man eine Decke von 2 Thln. Chlorkalium gegeben hatte, im Gasofen erhitzt wurde, trat ohne bemerkbares Geräusch Schmelzung zum dünnen Bade ein, aber sowohl Tiegelwandung wie Tiegeldeckel waren mit einem schwarzen Beschlag bedeckt, der beim späteren Erhitzen an der Luft in weisses Germaniumoxyd überging. Die Schmelze gab bei der Behandlung mit Wasser einen schwarzen, aus kleinen Kügelchen von regulinischem Germanium bestehenden Rückstand, der durchaus nicht zum Zusammenfliessen zu bringen war. Die Lösung reagirte alkalisch und enthielt etwas Germanium. Als ferner Kaliumgermaniumfluorid unter einer Decke von Chlorkalium mit Aluminium zusammengeschmolzen wurde, entstand ein dunkelfarbiger Regulus, der bei der Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwarzes, pulverförmiges Germanium hinterliess, an welchem auch unter dem Mikroskop Krystalle nicht wahrgenommen werden konnten.

Verbindungen des Germaniums mit den Alkoholradicalen.

Entscheidend für die Stellung, welche das Germanium in der Reihe der vierwerthigen Elemente einnimmt, war vor Allem die Frage, ob dasselbe im Stande sei, gleich dem Silicium und dem Zinn mit Alkoholradicalen in Verbindung zu treten, oder ob ihm, wie dem Titan, diese Fähigkeit nicht

zukomme. Das Prognostikon, welches in dieser Hinsicht Mendelejeff[1]) in seiner epochemachenden Arbeit dem Ekasilicium stellt, lautet:

„Ein schwacher Unterschied zwischen Ekasilicium und Titan wird darin bestehen, dass Es, wie Si und Sn, flüchtige metallorganische Verbindungen, z. B. $EsAe_4$, wird liefern können, während Ti, als aus einer unpaaren Reihe des Systems, keine solchen Verbindungen giebt. Nach den Eigenschaften von Sn und Si zu urtheilen, wird $EsAe_4$ bei 160° sieden und eine Dichte von ungefähr 0,96 besitzen."

Um gedachte wichtige Frage zu entscheiden, bin ich bestrebt gewesen, zunächst die Aethylverbindung des Germaniums darzustellen und kann über den Ausfall meiner Versuche Folgendes berichten:

Germaniumäthyl, $Ge(C_2H_5)_4$. Der Einwirkung des Zinkäthyls auf die Chloride der dem Germanium nahe stehenden Elemente nach zu schliessen, hätte sich zwischen Zinkäthyl und Germaniumchlorid eine Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,Zn(C_2H_5)_2 + GeCl_4 = 2\,ZnCl_2 + Ge(C_2H_5)_4$$

vollziehen müssen. Diesem Verhältniss entsprechend wurde in einem kleinen, mit Kohlensäuregas gefüllten Destilirapparat 1 Vol. Germaniumchlorid mit 2 Vol. Zinkäthyl zusammengebracht. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich anfänglich ruhig, aber gleich darauf trat Erwärmung und Gasentwicklung ein, die sich zu grosser Heftigkeit steigerten, so dass schleunigst äussere Abkühlung nöthig wurde. Sobald man diese anwandte, hörte die Reaction scheinbar auf, es trat sogar, wie man an dem in Quecksilber tauchenden Ausgangsrohre des Apparates wahrnehmen konnte, Unterdruck ein. Als aber die äussere Kühlung wieder unterbrochen wurde, begann das Sieden auf's Neue und erreichte plötzlich solche Heftigkeit, dass der grösste Theil der Flüssigkeit durch dessen Quecksilberverschluss aus dem Apparat

[1]) Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl. 8, 200 (1872); vergl. auch dies. Journ. [2] 34, 198. (1886.)

herausgeschleudert wurde, während im nämlichen Momente der Rest des Gefässinhaltes zur festen Masse erstarrte.

Soweit das Destillat nicht durch Verdampfung verloren gegangen war, erwies es sich als zum grossen Theile aus Germaniumchlorid bestehend. Mit Wasser zusammengebracht, schied es reichlich weisses Oxyd ab, gleichzeitig aber wurde ein schwacher, an Aethylsulfid oder Senföl erinnernder Geruch bemerkbar, der jedenfalls von gebildetem Germaniumäthyl herrührte. Beim Uebergiessen des im Destillationsgefässe verbliebenen Rückstandes mit Wasser trat reichliche Gasentwicklung, wohl von Aethan herrührend, ein; es musste wiederum sogleich gekühlt werden, weil sonst das Aufkochen bedenklich heftig wurde. Nach längerem Stehen zeigten beide Flüssigkeiten fettige Beschaffenheit und auf ihrer Oberfläche liess sich deutlich das Vorhandensein von Oeltröpfchen erkennen. Sie wurden deshalb der Destillation unterworfen, wobei der ölige Körper mit dem Wasser überging. Da es nicht gelingen wollte, denselben von dem grossen Wasserüberschuss zu trennen, so wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, und dieser hierauf bei gewöhnlicher Temperatur zur Verdunstung gebracht. Dabei blieb eine gelbliche Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch zurück.

Nach diesen Vorerörterungen wurde der Versuch in etwas grösserem Massstabe wiederholt, aber dabei von Anfang an der Möglichkeit einer zu weitgehenden freiwilligen Erhitzung vorgebeugt. Das vorher mit Kohlensäure gefüllte Destillirgefäss wurde mit 5 Ccm. Germaniumchlorid und 10 Ccm. Zinkäthyl beschickt, dabei aber in ein grosses Volumen kalten Wassers eingesenkt. Diesmal setzten sich die beiden Flüssigkeiten langsam und ohne bemerkenswerthe Reaction, völlig ruhig um, und nach $2^1/_2$—3 Stunden war gänzliche Erstarrung eingetreten. Unter fortgesetzter äusserlicher Kühlung liess man jetzt langsam Wasser zufliessen, wobei sich die Masse unter starker Gasentwicklung fast völlig klar löste. Aber auf der entstandenen wässerigen Lösung schwamm eine dünne Oelschicht, welche man nach dem Waschen mit Kalilauge und dann mit Wasser wiederum

in Aether aufnehmen musste, weil eine unmittelbare Trennung derselben von der wässerigen Flüssigkeit nicht ohne sehr grosse Verluste ausführbar gewesen wäre. Die ätherische Lösung liess man abdunsten, wobei das Germaniumäthyl nebst einigen Tropfen Wasser zurückblieb. Man fügte deshalb etwas Chlorcalcium zu, welches in Berührung mit dem Wasser zerfloss, brachte die Chlorcalciumlösung in einer Kältemischung zum Erstarren, führte die flüssig gebliebene Aethylverbindung in ein etwas Chlorcalcium enthaltendes Schenkelrohr über, schmolz dieses nach vorherigem Evacuiren zu und destillirte das Germaniumäthyl nach dreitägiger Berührung mit dem Chlorcalcium bei 160° ab. Um endlich jede Spur von etwa noch anhaftendem Aether zu entfernen, erhitzte man das Destillat gleich im nämlichen Rohre eine Stunde lang auf 100°, während der andere Röhrenschenkel stark gekühlt wurde, und schmolz hierauf das Rohr an der Krümmungsstelle durch Ausziehen zu.

Das auf solche Weise erhaltene Germaniumäthyl bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, lauchartigem Geruch. Mit Wasser ist es nicht mischbar, es steigt, wenn man es in dasselbe eingegossen hatte, sehr langsam in Gestalt kleiner Tropfen darin empor, ein Beweis dafür, dass sein specifisches Gewicht dem berechneten im Betrage von 0,96 ganz nahe kommen muss. Das Gleiche gilt von seinem Siedepunkte, der in der That, wie vorhergesagt, zu etwa 160° gefunden wurde. Indessen neigt die Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Verdunstung, und einen einzelnen, auf einem Uhrglas befindlichen Tropfen derselben sieht man deshalb in einiger Zeit durch freiwillige Verdunstung verschwinden.

Der Sauerstoff der Luft ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Germaniumäthyl, aber es lässt sich dasselbe leicht entzünden und verbrennt dann mit düster-gelbrother Flamme unter Ausstossung eines weissen Rauches von Germaniumoxyd. Mit Sauerstoff giebt sein Dampf ein heftig verpuffendes Gemenge. Auch als die Verbindung der Elementaranalyse unterworfen wurde, zeigten sich mehrmals explosionsartige Entflammungen, ohne

dass jedoch die Richtigkeit der Arbeit dadurch gefährdet wurde.

Bei der von Hrn. P. Mann ausgeführten Analyse lieferten 0,1730 Grm. Substanz 0,3180 Grm. CO_2 und 0,1759 Grm. H_2O. Dies führt auf die Formel $Ge(C_2H_5)_4$, welche erfordert:

Ge	= 72,32	38,45	—
8C	= 95,76	50,92	50,13
20H	= 20,00	10,63	11,32
	188,08	100,00	

Somit liegt hier unzweifelhaft die gesättigte Aethylverbindung des Germaniums vor und die Zusammengehörigkeit des letzteren mit Silicium und Zinn ist durch diese Thatsache erwiesen.

Den Herren Victor Meyer[1]) und Justus Mensching in Göttingen fühle ich mich zu lebhaftem Danke verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie die Bestimmung der Dampfdichte auch des Germaniumäthyls übernahmen. Es erfolgte diese bei 230° und ergab:

Substanz	0,2470 Grm.
Volumen	25,2 Ccm.
Temperatur	21°
Barometerstand . . .	748 Mm.
Dampfdichte	8,50.

Dieser Befund stimmt freilich nicht mit dem berechneten Werthe von 6,51 überein, eine Erklärung für diese Abweichung kann aber ebenso wenig gegeben werden. Jedenfalls war das verwendete Präparat, wie seine Analyse zeigte, rein.

Germaniumwasserstoff.

Eine Verbindung des Germaniums mit dem Wasserstoff konnte trotz vieler darauf gerichteter Versuche bis jetzt nicht erhalten werden. In meiner ersten Abhandlung[2]) hatte ich mitgetheilt, dass pulverförmiges Germanium beim Aufwerfen auf glühendflüssiges Kaliumhydroxyd eine von Ge-

[1]) Victor Meyer, Brief, Göttingen, 30. Juli 1887.
[2]) Dies. Journ. [2] 34, 202. (1886.)

räusch, heftigem Aufschäumen und blauweisser Flammenerscheinung begleitete Verpuffung herbeiführe, und diese Notiz hatte bei Herrn J. D. Boeke[1]) in Alkmaar die Vermuthung wachgerufen, dass gedachter Erscheinung vielleicht die Bildung einer gasförmigen, brennbaren Wasserstoffverbindung zu Grunde liege.

Um hierüber zur Gewissheit zu gelangen, wurde in einer flachen Silberschale Kaliumhydroxyd in rothglühenden Fluss gebracht, und an Stelle des früher angewendeten Pulvers ein compactes Stück Germanium darauf geworfen. Die dabei eintretende Erscheinung erinnerte an die Verbrennung von Kalium oder Natrium auf Wasser. Das Stück gerieth, ohne zu schmelzen, sofort in lebhaft kreisende Bewegung, sich unter knatterndem Geräusch mit einem Kranze von lebhaft hervorbrechenden Gasflämmchen umgebend. Dabei ward dasselbe stetig kleiner und verschwand endlich ganz. Aber das sich hierbei entwickelnde Gas brannte mit nahezu farbloser, nichtleuchtender, nur die Kaliumreaction zeigender Flamme und ohne Bildung eines sichtbaren, festen Verbrennungsproduktes, woraus man schliessen muss, dass dasselbe nichts Anderes als blosser Wasserstoff war.

Germanium-Ultramarin.

Aller Wahrscheinlichkeit nach vermag das Germanium das Silicium im Ultramarin zu ersetzen und zwar unter Entstehung einer ebenfalls tief blau gefärbten Verbindung. Es lässt sich das daraus schliessen, dass Porzellantiegel, in welchen Germaniumsulfid in bekannter Weise abgeröstet und durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt worden war, eine ultramarinblaue Färbung annehmen, wenn man hinterher ein Gemenge von Soda und Schwefel darin schmilzt und die Schmelze durch Auslaugen mit Wasser entfernt. Auch bildet sich oft, an der Tiegelwandung lose anhaftend, ein tiefblauer Staub, welcher reich an Germanium ist. Trotz vielfacher Bemühungen ist es mir aber bis jetzt

[1]) J. D. Boecke, Brief, Alkmaar, 10. Mai 1887.

nicht gelungen, ein eigentliches Germanium-Ultramarin darzustellen, doch wird das vielleicht beim Einsetzen einer geeigneten Beschickung in den Ultramarinofen möglich werden. Ich gedenke diesen Versuch demnächst vorzunehmen; heute möchte ich nur auf jene oft beobachtete Blaubildung hinweisen, gleichzeitig aber auch einer mir kürzlich zugegangenen Aeusserung des Herrn Mendelejeff[1]) gedenken, welche sich mit der erwähnten Beobachtung merkwürdig deckt, obwohl der genannte Forscher keine Kenntniss von derselben gehabt hat. Jene Aeusserung lautet:

„Von grossem Interesse würde ein genaues Studium des Germaniumsulfids sein. Es sollte, ich meine es, die Geschichte des Ultramarins beleuchten, wo die Bestandtheile des Siliciumsulfids eine so charakteristische Rolle spielen, Ich meine, Sie haben in ihren Händen die Mittel, die Fragen über das Ultramarin, das Siliciumsulfid und Siliciumoxysulfid durch das Studium der entsprechenden Verbindungen des Germaniums endgiltig zu lösen. Ich würde sehr erfreut sein, wenn auch dieser Gedanke durch Ihre Untersuchungen sich bestätigte."

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der Königl. Bergakademie, August 1887.

Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper;

von

W. Hentschel.

II. Abhandlung.

In meiner vorigen Abhandlung[2]) habe ich mitgetheilt, dass bei der erschöpfenden Chlorirung von chlorkohlen-

[1]) Mendelejeff, Brief, St. Petersburg, 21. April 1887.

[2]) Dies. Journ. 36, 99.

saurem Methyl ein Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_4O_2$ und vom Siedepunkt 127,5°—128° entsteht, welcher ein ganz anderes Verhalten zeigt, als der Körper, den Cahours durch erschöpfende Chlorirung von ameisensaurem Methyl erhalten hatte, und für den er den Siedepunkt 180°—185° angiebt[1]); trotzdem musste ich die Substanz als Perchlormethylformiat ansehen. Dieser Widerspruch veranlasste mich, die Cahours'sche Untersuchung von Neuem aufzunehmen, wozu ich mich übrigens auch durch die Absicht, die gechlorten ameisensauren Methyläther in möglichster Vollständigkeit kennen zu lernen, veranlasst sah; denn ich hegte keinen Zweifel darüber, dass bei der Chlorirung von ameisensaurem Methyl nicht blos der von Cahours beschriebene Körper, sondern noch eine Reihe von Zwischenprodukten auftreten würden, ähnlich wie durch die Behandlung von chlorkohlensaurem und essigsaurem Methyl Stufenreihen von gechlorten Produkten auftreten. Diese Annahme war um so wahrscheinlicher, als L. Henry gelegentlich seiner „Untersuchung über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren“[2]) die Thatsache verzeichnet, dass er beim Chloriren von ameisensaurem Methyl eine kleine Menge einer etwa bei 100° siedenden Substanz erhalten hat, welche er als Chlormethylformiat ansieht; er vermuthet auch, dass sich gleichzeitig das isomere chlorkohlensaure Methyl bildet; die Absicht, auf diesen Gegenstand näher einzugehen, scheint der Verfasser, nach dem seit jener Veröffentlichung verstrichenen Zeitraum zu schliessen, aufgegeben zu haben.

Das zu nachstehender Untersuchung verwendete Methylformiat war aus der chemischen Fabrik von Tromsdorff bezogen und siedete roh bei 33°—63°; durch fractionirte Destillation gelang es leicht, etwa 5% höher siedendes Produkt auszuscheiden (wahrscheinlich Methylalkohol), so dass der Rest bei 33°—34° überging.

Beim Chloriren des ameisensauren Methyls stösst man

---

[1]) Cahours, Ann. Chim. [3] **19**, 342.

[2]) L. Henry, Ber. **6**, 742.

auf einige Schwierigkeiten; einmal bedingt die Flüchtigkeit der Substanz beträchtliche Verluste, andererseits treten leicht Explosionen ein, welche, wenn nicht Zertrümmerung des Gefässes, so doch eine Zersetzung und Verkohlung von Substanztheilen zur Folge haben. Wie der Chlorirungsprocess des chlorkohlensauren Methyls in erster Linie durch Sonnenlicht befördert wird, so steigert sich auch die Lebhaftigkeit unseres Processes ganz wesentlich unter der Mitwirkung der Sonnenstrahlen, nur tritt diese Abhängigkeit hier noch deutlicher hervor, so, dass schon das zerstreute Zimmerlicht eine theilweise Zerstörung der in der Chlorirung begriffenen Substanz zu bewirken im Stande ist; es wäre indessen verkehrt, wollte man den Process im Dunkeln, oder bei stark abgeblendetem Tageslicht einleiten; er verliefe dann nur sehr träge und die Absicht, ihn nach einiger Zeit durch stärkere Belichtung des Apparates zu fördern, könnte zu unangenehmen Explosionen der chlorgesättigten Substanz führen.

Durch folgendes Verfahren habe ich eine glatte Chlorirung und sehr befriedigende Ausbeute erlangt: In einen $^1/_2$ Lit. fassenden Belichtungskolben, welcher durch einen Trichterfortsatz mit einem untergestellten Sammelgefäss korkdicht verbunden ist, wird einerseits trocknes Chlor, andererseits der Dampf von Methylformiat eingeleitet; damit das letztere in einem gleichmässigen Strom mit dem Chlor in Berührung tritt, wird es aus einem Hahntrichter in ein im Wasserbad auf 100° erwärmtes U-förmiges Glasrohr getropft, wobei die einzelnen Tropfen augenblicklich verdampfen und durch eine Rohrverbindung in den Belichtungskolben aufsteigen. Bei hellem Zimmerlicht erfolgt augenblickliche Vereinigung der Körper, so dass das Chlor bei einigem Ueberschuss von Methylformiat gar nicht erst sichtbar wird; die gebildete Flüssigkeit tropft aus dem sich rasch erhitzenden Belichtungskolben theilweise in das Sammelgefäss, und entweicht anderentheils durch einen aufrecht stehenden Kühler in eine mit Kältemischung umgebene Flasche, wo die entweichende Salzsäure von der mitgerissenen Flüssigkeit befreit wird. Das erste Sammelgefäss befindet sich in einem

auf 60° erhitzten Wasserbade, wodurch etwa verflüssigtes ameisensaures Methyl wieder in den Belichtungskolben getrieben wird. Bei diesem Verfahren nimmt das Methylformiat beim Chloriren an Gewicht zu; aus 150 Grm. erhielt ich 200 Grm. gechlortes Produkt; dasselbe enthielt neben unverändertem Methylformiat ein Gemenge dreier Körper, aus welchem ich

44 Grm. Substanz vom Siedepunkt 65°— 75°
und 34 „ „ „ „ 106°—108°

gewinnen konnte; sowie eine geringe Menge einer etwa bei 180° siedenden Flüssigkeit; ich gelangte schon während des Fractionirens aus der Beobachtung der Siedeverhältnisse und der verschiedenen Wirkung der Substanzen auf die Schleimhäute zu der Ueberzeugung, dass ich es mit chlorkohlensaurem Methyl und den beiden früher beschriebenen Substanzen von der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_5O_4$ Siedepunkt 108° – 109° (corr.) und $C_8H_9Cl_7O_8$ Siedepunkt 180° (corr.) zu thun hatte, welche bei der Chlorirung des ersteren entstehen; es bot keine Schwierigkeit, diese Ueberzeugung zu bestätigen.

Ehe ich aber darauf eingehe, bemerke ich noch, dass ich die erhaltenen Zwischenfractionen, sowie den aus unverändertem Methylformiat bestehenden Vorlauf unter Anwendung entsprechender Vorsichtsmassregeln erschöpfend chlorirt habe; nach den früheren Erfahrungen und unter der Voraussetzung, dass beim Chloriren von ameisensaurem Methyl zunächst chlorkohlensaures Methyl entsteht, musste als Ergebniss der erschöpfenden Chlorirung jenes Gemenges Perchlormethylformiat auftreten; in der That war das von 32° bis 150° unter ganz allmählichem Steigen der Kochhitze siedende Gemenge der vier Körper nach einstündigem Chloriren im Sonnenlicht nahezu in ein einheitliches Produkt umgewandelt; es siedete jetzt bei 125°—127° und enthielt 70% Chlor; der Siedepunkt von Perchlormethylformiat liegt bei 127,5°—128° (corr.) und sein Chlorgehalt berechnet sich auf 71,71%; die Chlorirung war wegen Mangels einer starken Bestrahlung nicht so glatt und rasch verlaufen, wie ich das sonst gewohnt war.

Der Körper vom Siedepunkt 65°—75° hauchte an der Luft Chlorwasserstoffgas aus, welches ihm offenbar noch von der Darstellung her anhaftete; er wurde deshalb wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt (in welchem er als specifisch schweres Oel zu Boden sank) und über Chlorcalcium getrocknet; durch das Schütteln mit Wasser war eine Reinigung der Substanz erzielt worden (offenbar durch Zersetzung der gegen Wasser nicht widerstandsfähigen gechlorten Verbindungen), denn die gesammte Flüssigkeit, welche vor dem Waschen bei 65°—75° siedete, ging jetzt innerhalb eines Grades über — von 70°—71°. Die Flüssigkeit zeigte den eigenthümlichen eindringenden und zu Thränen reizenden Geruch von Chlorkohlensäuremethyläther und wurde durch eine Chlorbestimmung als solcher bestätigt.

0,1297 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,1984 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,049 Grm. oder 37,84% Cl; für $Cl.COOCH_3$ berechnen sich 37,57% Cl.

Nach diesem Befunde kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die beiden Fractionen vom Siedepunkt 106° bis 108° und um 180° in der That dieselben Substanzen darstellen, welche früher durch Chlorirung von Chlorkohlensäuremethyläther erhalten worden sind.

Ich habe mich noch davon überzeugt, dass man bei einem dem Zweck entsprechenden Chlorirungsverfahren Methylformiat fast ohne Nebenprodukte in Chlorkohlensäureäther überführen kann, nämlich, wenn man Chlor in überschüssigen Dampf von Methylformiat strömen lässt; man entwickelt den letzteren aus einem in 60° warmem Wasser stehenden Kolben, in welchen die im Eiskühler verflüssigten überschüssigen Mengen von Methylformiat zurücktropfen, und in welchem sich das höher siedende Produkt allmählich ansammelt; das Chlor muss langsam in den zwischen Siedekolben und Rückflusskühler eingeschalteten Belichtungskolben strömen, da bei raschem Zuströmen Flammenerscheinungen eintreten, infolgedessen ein Theil der Substanz verkohlt; es dauert eine kurze Zeit, ehe der Process im zerstreuten Zimmerlicht eingeleitet ist, nachdem das einmal geschehen, verläuft er mit grosser Eleganz.

Als Ergebniss meiner Untersuchung habe ich demnach festzustellen, dass beim Chloriren von Methylformiat neben Chlorkohlensäureäther keine anderen Substanzen entstehen, als die drei früher beschriebenen Chlorirungsprodukte des letzteren. Der Körper, welchen Cahours beim Chloriren von Methylformiat gewonnen haben wollte und den er als Perchlormethylformiat beschreibt, tritt bei diesem Process nicht auf. Die Cahours'sche Untersuchung wird demnach durch die Ergebnisse der vorliegenden noch räthselhafter, als sie es schon war; ich stelle die Cahours'schen Befunde den meinigen nochmals gegenüber:

Das von Cahours beschriebene Perchlormethylformiat:	Das wirkliche Perchlormethylformiat:
Analyt. Ergebniss $C_2Cl_4O_2$	Analyt. Ergebniss $C_2Cl_4O_2$.
Siedepunkt 180°—185°.	Siedepunkt 137,5°.
Entsteht bei 10—14tägiger starker Sonnenbestrahlung von in einer Chloratmosphäre befindlichem Methylformiat.	Entsteht beim Einleiten von Chlor in Methylformiat; die Einwirkung findet im Sonnenlicht so lebhaft statt, dass sie beendet ist, sobald erhebliche Mengen Chlor aus dem Apparat entweichen.
Das Rohprodukt siedet theilweise bei 176°—190°, das Thermometer steigt zuletzt bis 250°.	Das Rohprodukt siedet bei 125° bis 127° (uncorr.)
Spec. Gew. 1,724 bei 12°.	Spec. Gew. 1,6525 bei 14°.
Zerfällt bei 320°—350° in Chlorkohlenoxyd — ohne Nebenkörper.	Zerfällt etwas über 300° im Laufe $^1/_4$ Stunde in 2 Mol. Phosgen.
Giebt mit Alkohol Chlorkohlensäureäther.	Giebt mit Methylalkohol einen Körper von der ungefähren Zusammensetzung $CH_3O.CO.OCCl_3$, Siedep. 163°—164°.
Pottaschelösung ist auch in der Wärme ohne Wirkung.	Pottaschelösung zersetzt den Körper in der Kälte langsam, rasch beim Kochen in Kohlensäure und Chlorkalium.
Wässrige Ammoniaklösung giebt in der Kälte unter lebhafter Einwirkung Chloracetamid (alte Be-	Wässrige Ammoniaklösung giebt in der Kälte unter heftiger Einwirkung Salmiak und Harnstoff,

zeichnung für Trichloracetamid), welches in Wasser unlöslich ist.

neben kohlensaurem Ammon; es entsteht kein in Wasser unlöslicher Körper.[1])

Auf Grund dieser Gegensätze kann ich nur die Meinung aufstellen, dass Cahours aus Versehen an Stelle von Methylformiat einen anderen Körper, vielleicht Aethylformiat, chlorirt hat. Bei der erschöpfenden Chlorirung des letzteren Körpers entsteht eine bei 200° siedende Flüssigkeit, welche nach Cloëz mit Wasser Trichloressigsäure, mit Alkohol Chlorkohlensäureäther, allerdings neben Trichloressigsäureäther giebt; es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Substanz mit Ammoniak Trichloracetamid bilden würde. Diese Annahme würde aber keine Erklärung für die Cahour'schen analytischen Befunde geben, diese vielmehr in einem räthselhaften Licht erscheinen lassen:

	Cahours:			Meine Befunde	Berechnet für C_2Cl_4O	Berechnet für $Cl.COOC_2Cl_5$
C	12,23	12,20	12,47	12,18	12,12	16,38
H	0,06	0,05	0,05	0,28	0	0
Cl	71,66	71,72	—	71,99	71,71	79,52

Da die Cahours'schen Angaben über das Perchlormethylformiat sich seit Ende der 40er Jahre in allen Lehrbüchern finden, so wäre es sehr erwünscht, wenn die Chlorirung von Methylformiat unter Veröffentlichung der Resultate von anderer Seite wiederholt würde, damit kein Zweifel über diese Verhältnisse bestehen bleibt.

Um dem nicht wohl zu begründenden Einwand zu begegnen, der Cahours'sche Körper könnte aus Perchlormethylformiat bei andauerndem Chloriren im Sonnenlicht entstanden sein, habe ich 5 Grm. dieses Körpers in einer 250 Ccm. fassenden und mit Chlor gefüllten Stöpselflasche mehrere Tage lang directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, ich konnte aber keine Abnahme der Farbe des Chlors wahrnehmen; somit erscheint jener Einwand widerlegt.

Jena, im Juli 1887.

---

[1]) Ueber diese und andere Reactionen von Perchlormethylformiat werde ich noch berichten.

Ueber Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs;

von

G. Mc Gowan.[1])

Die nachfolgend beschriebenen Versuche schliessen sich an die frühere Mittheilung[2]) über Schwefelharnstoffverbindungen an.

Dischwefelharnstoffdibromid: $(CSN_2H_4)_2Br_2$.

Claus[3]) hat diese Verbindung schon beschrieben, jedoch hervorgehoben, dass sie sich leicht zersetzt und deshalb nur schwierig in ganz reinem Zustande zu beschaffen ist. Ich habe dieselbe in schönen grossen Krystallen erhalten und zwar durch allmähliches Zufügen von Brom zu einer mässig verdünnten wässrigen Lösung des Schwefelharnstoffs, welche in dem Masse gekühlt wurde, als sie sich zu sehr erwärmte. Nach einigem Stehen waren Krystalle abgeschieden, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur beständig erwiesen; ein Theil derselben, zwischen Papier abgepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, wurde zur Analyse verwendet.

0,1891 Grm. gaben 28 Ccm. N bei 14° und 179 Mm. Druck, = 17,99 % N, berechnet für $(CSN_2H_4)_2Br_2$: 17,95 %.

Claus hat schon auf die grosse Aehnlichkeit zwischen dem Dichlorid und dem Dibromid des Schwefelharnstoffs hingewiesen; jedoch ist hervorzuheben, dass das letztere aus 90 procent. Alkohol in länglicheren Platten krystallisirt, als das erstere.

Einwirkung von überschüssigem Brom auf Schwefelharnstoff. — Ein anderer Körper bildet sich, wennn man mit dem Zufügen von Brom zu wässrigem Schwefelharnstoff so lange fortfährt, als dasselbe noch ab-

---

[1]) Nach dem englischen Manuscr. des Verf. bearbeitet von E. v. M.

[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 188.

[3]) Ann. Chem. **179**, 139.

sorbirt wird, und die Lösung auf Zusatz von Alkali keinen Schwefel mehr ausscheidet, ein Zeichen, dass kein Dibromid mehr vorhanden ist. Nach annähernder Neutralisation dieser Lösung mit Kalilauge, Eindampfen derselben zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Alkohol enthielt der letztere neben kleinen Mengen Bromkalium eine in langen Prismen krystallisirende Substanz, welche sich als Harnstoff erwies. Durch Behandeln der mittelst Alkohol gereinigten Substanz mit Salpetersäure wurde das charakteristische Harnstoffnitrat erhalten:

0,1675 Grm. desselben gaben 48,6 Ccm. N bei 9° und 741 Mm. Druck = 34,34%; $CON_2H_4 . HNO_3$ enthält 34,15%.

Die Reaction von überschüssigem Brom auf Schwefelharnstoff in wässriger Lösung lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$CSN_2H_4 + 4Br_2 + 4H_2O = CN . NH_2 + 8HBr + H_2SO_4,$$

nach welcher zunächst Cyanamid gebildet wird, welches weiter grösstentheils in Harnstoff übergeht. In der That erforderten 7,11 Grm. Schwefelharnstoff annähernd 64 Grm. Brom zur Oxydation, während nach obiger Gleichung 60 Grm. berechnet werden.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dischwefelharnstoffdichlorid. — Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine absolut alkoholische Lösung des Dichlorids wird sofort Schwefel abgeschieden. Die Reaction, welche sich vollzieht, erhellt aus folgender Gleichung:

$$(CSN_2H_4)_2Cl_2 + H_2S = S + 2CSN_2H_4 . HCl.$$

Die Menge Schwefel, welche bei Anwendung einer gewogenen Menge Dichlorid in Freiheit gesetzt wird, entspricht fast genau obiger Gleichung. Das Filtrat vom Schwefel enthält die schwierig zu reinigende salzsaure Verbindung des Schwefelharnstoffs.

Einwirkung von Cyaniden auf Schwefelharnstoff und sein Dichlorid. — Die Versuche, das Dicyanid des Schwefelharnstoffs zu gewinnen, sind zwar erfolglos geblieben; trotzdem will ich über dieselben kurz

berichten. Bringt man gleiche Moleküle Jodcyan und fein gepulverten Schwefelharnstoff in absolutem Aether zusammen, so wird von letzterem der anfangs unlösliche Schwefelharnstoff aufgenommen, und gleichzeitig Jod in Freiheit gesetzt. Der Gedanke lag nahe, dass folgende Reaction erfolge:

$$2\,CSN_2H_4 + 2\,CNJ = J_2 + (CSN_2H_4)_2(CN)_2.$$

Nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit Quecksilber hinterliess dieselbe die schon von Maly beschriebene Doppelverbindung $CSN_2H_4.HgJ_2$, welche aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

0,1301 Grm. derselben gaben 6,05 Ccm. N bei 11° u. 747 Mm. Druck = 5,45 % N, für obige Verbindung berechnet 5,3 %.

Ebenso wenig als mit Jodcyan konnte das gesuchte Dicyanid durch Umsetzung von Dischwefelharnstoffdichlorid mit Cyansilber, Cyankalium und dem Doppelsalz beider gewonnen werden. In jedem Falle entwickelt sich bei diesen Reactionen Blausäure, während Schwefelharnstoff, resp. Schwefelcyanammonium in der Lösung nachzuweisen sind. Ein quantitativer Versuch mit dem Dichlorid und Cyansilber-Cyankalium machte es wahrscheinlich, dass die Reaction nach folgender Gleichung vor sich gehe:

$$(CSN_2H_4)_2Cl_2 + 2\,AgCN.KCN = CSN_2H_4 + CN.NH_2 + S + 2\,HCN + 2\,KCl + 2\,AgCN.$$

Dischwefelharnstoff-ditrichlormethylsulfonyl: $(CSN_2H_4)_2(CCl_3SO_2)_2$.

Diese dem Dichlorid des Schwefelharnstoffs $(CSN_2H_4)_2Cl_2$ und dem Dinitrat $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$ analoge Verbindung lässt sich leicht durch Wechselwirkung von trichlormethylsulfinsaurem Ammon[1]) und Dischwefelharnstoffdichlorid bereiten. Zu einer ziemlich concentrirten, kalten, wässrigen Lösung des letzteren fügt man das sulfinsaure Salz ebenfalls in concentrirter Lösung (z. B. auf 1,8 Grm. Dichlorid etwa 4 Grm. sulfin-

[1]) Dieses Salz lässt sich leicht durch Behandeln von Trichlormethylsulfonchlorid mit wässrigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung zur Krystallisation erhalten (Loew, Zeitschr. Chem. 1869, S. 82.) Beim Lösen desselben in Wasser wird viel Wärme absorbirt.

saures Salz in 10 Ccm. Wasser). Bald scheiden sich feine Nadeln aus, welche, wenn sie sich nicht mehr vermehren, filtrirt und durch Auswaschen von Chlorammonium befreit werden:

0,2480 Grm. der zwischen Papier gepressten und im Vacuum getrockneten Substanz gaben 22,3 Ccm. N bei 7° und 779 Mm. Druck = 11,18% N. Die Verbindung: $(CSN_2H_4)_2(CCl_3SO_2)_2$ enthält 10,83%.

Die Bildung dieser Verbindung hat demnach im Sinne folgender Gleichung stattgefunden:

$$(CSN_2H_4)Cl_2 + 2CCl_3SOONH_4 = (CSN_2H_4)_2(CCl_3SO_2)_2 + 2NH_4Cl.$$

Die Analogie des Körpers mit den Dihalogenverbindungen des Schwefelharnstoffs ergiebt sich klar aus seinem chemischen Verhalten: verdünnte Salpetersäure verwandelt denselben in das Dinitrat: $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$; Kalilauge scheidet sofort daraus Schwefel ab, genau wie das Dichlorid die gleiche Reaction zeigt; Brom verwandelt denselben in Trichlormethylsulfonbromid: CCl_3SO_2Br.

Aus Alkohol, worin die in Rede stehende Verbindung viel leichter löslich ist als im Wasser, scheidet sie sich in sternförmigen Gruppen feinster Nadeln aus, welche bei 124° bis 125° schmelzen.

Trichlormethylsulfinsaurer Schwefelharnstoff: $(CSN_2H_4)CCl_3SOOH$, bildet sich durch Auflösen gleicher Moleküle Schwefelharnstoff und trichlormethylsulfinsaurem Ammon in absolutem Alkohol nach Zusatz eines geringen Ueberschusses concentrirter Salzsäure. Die von dem ausgeschiedenen Chlorammonium filtrirte Lösung setzt beim Eindampfen Krystalle der gesuchten Verbindung ab, welche aus wenig Wasser oder aus Alkohol rein erhalten werden.

0,3262 Grm. derselben gaben 30,1 Ccm. N bei 11° und 746 Mm. Druck = 10,80% N. Berechnet für $CSN_2H_4 . CCl_3SOOH$: 10,79%.

0,2333 Grm. lieferten 0,3854 Grm. AgCl = 40,87% Cl (berechn. 41,04%.)

Langsam aus Wasser abgeschieden, bildet das Salz gut entwickelte platte Prismen, welche bei 139° unter Aufschäumen und Abscheidung von Schwefel schmelzen. In

heisser wässriger Lösung zersetzt sich dasselbe langsam, ebenfalls unter Bildung von Schwefel, während Kalilauge keine Spur Schwefel abscheidet. In absolutem Alkohol löst sich dasselbe leicht, etwas weniger in Aether. Brom verwandelt es in Trichlormethylsulfonbromid.

Trichlormethylsulfinsaurer Harnstoff: $CON_2H_4 . CCl_3SOOH$, obiger Verbindung des Schwefelharnstoffs analog, wird in entsprechender Weise dargestellt, jedoch muss dabei — wegen seiner Zersetzbarkeit — die Anwendung von Wasser thunlichst vermieden werden. In die absolut-alkoholische Lösung gleicher Moleküle Harnstoff und trichlormethylsulfinsaures Ammon (2,25 Grm. und 9 Grm. in 30 Ccm. Alkohol) leitete man nicht zu viel Chlorwasserstoff; das Filtrat, im Vacuum eingedunstet, lieferte Krystalle, welche, von anhaftendem Syrup durch Pressen mit Papier befreit, aus Alkohol und dann aus absolutem Aether umkrystallisirt wurden.

0,4021 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 38,45 Ccm. N bei 12° und 772 Mm. Druck = 11,53% N. Die Verbindung: $CON_2H_4 . CCl_3SOOH$ enthält 11,50% N.

Diese Verbindung ist ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol löslich, ziemlich leicht in Aether, gar nicht in Benzol. Mit Wasser zersetzt sie sich schnell unter Freiwerden von schwefliger und Trichlormethylsulfin-Säure. Aus ätherischer Lösung scheidet sie sich in Gruppen dünner Prismen ab. Ihr Schmelzpunkt ist, sicher in Folge von Zersetzung, nicht scharf; die ersten Anfänge des Schmelzens zeigen sich bei 90°, das Ende liegt erst gegen 100°.

Trichlormethylsulfonyl-Schwefelharnstoff: $CSN_2H_3(CCl_3SO_2)$ (?). Wie in der früheren Abhandlung[1]) angegeben, bildet sich durch Wechselwirkung von 1 Mol. Trichlormethylsulfonchlorid auf 2 Mol. Schwefelharnstoff neben dem Dichlorid des letzteren eine Verbindung, welche aus dem alkoholisch-ätherischen Filtrate in feinen Nadeln krystallisirt. Die a. a. O. vermuthete Zusammensetzung kommt einem andern Produkt (s. oben) zu. Um die bei dieser Reaction entstehende Verbindung zu gewinnen, wird die vom Dischwefelharnstoff-Dichlorid filtrirte Lösung über

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 189.

Schwefelsäure in der Kälte eingedunstet. Die zurückbleibende Masse, durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel befreit, giebt an mässig erwärmten Alkohol die neue Verbindung ab, welche aber so oder aus Wasser nur schwierig in ganz reinem Zustande zu gewinnen ist.

Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in feinsten seideglänzenden Nädelchen, welche zusammen eine weiche, der Baumwolle ähnliche Masse bilden. In Wasser löst sie sich wenig, wird aber nur schwierig daraus abgeschieden; von Aether wird sie kaum aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt ist nicht mit Sicherheit bestimmt worden.

Analysen verschiedener Präparate.

1. 0,3786 Grm. lieferten 36,6 Ccm. N bei 17° u. 769 Mm. Druck = 11,49% N.
2. 0,2902 Grm. lieferten 27,8 Ccm. N bei 7° u. 752 Mm. Druck = 11,5% N.
3. 0,4271 Grm. gaben 0,1407 Grm. CO_2 = 8,98% C.
4. 0,3433 Grm. gaben 0,1233 Grm. CO_2 u. 0,0634 Grm. H_2O = 9,8% C u. 2,05% H.
5. 0,2514 Grm. gaben 0,087 Grm. CO_2 u. 0,04444 Grm. H_2O = 9,44% C u. 1,96% H.
6. 0,1151 Grm. lieferten 0,1973 Grm. AgCl = 42,2% Cl.

Die durch die Analysen erhaltenen Zahlen gestatten nicht eine bestimmte Entscheidung über die Zusammensetzung der Verbindung; sie kommen der für die Verbindung: $CSN_2H_3.(CCl_3SO_2)$ berechneten einigermassen nahe, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:	Gefunden:		
C	9,32	9,8	8,98	9,44
H	1,17	2,05	—	1,96
N	10,87	10,49	10,5	—
Cl	41,36	42,2	—	—

Sehr ähnlich ist die Zusammensetzung der Verbindungen: $(CSN_2H_4)_2(CCl_3SO_2)_2$ und $CSN_2H_4.CCl_3SOOH$, von denen aber die eben beschriebene sich ganz bestimmt unterscheidet. Wahrscheinlich sind geringe Verunreinigungen des Körpers: $CSN_2H_3(CCl_3SO_2)$ mit Schwefelharnstoff die Ursache der nicht befriedigenden analytischen Resultate.

Muthmasslich verläuft die Reaction zwischen 1 Mol. Trichlormethylsulfonchlorid und 2 Mol. Schwefelharnstoff, bei welcher — wie quantitativ nachgewiesen wurde — kein flüchtiges Produkt entsteht, gemäss folgender Gleichung:

$$2CCl_3SO_2Cl + 4CSN_2H_4 = (CSN_2H_4)_2Cl_2 + CSN_2H_3(CCl_3SO_2) + CSN_2H_4.CCl_3SOOH.$$

Ist Schwefelharnstoff in geringerer Menge vorhanden, so entweicht eine entsprechende Menge Trichlormethylsulfinsäure. Dafür, dass die Verbindung der letzteren mit Schwefelharnstoff bei obiger Reaction gebildet ist, spricht das Verhalten des Produktes derselben zu Kalilauge von bestimmtem Gehalt; es zeigt sich nämlich, dass in der Kälte $^3/_4$ des zur Neutralisation nöthigen Kalis schnell, $^1/_4$ aber langsam verbraucht wird, was wohl daher rührt, dass die Verbindung $CSN_2H_3(CCl_3SO_2)$ von Kali schwieriger zersetzt wird. Die Lösung der letzteren giebt mit Salpetersäure nicht das Dinitrat: $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$, auch nicht mit Kalilauge Abscheidung von Schwefel, wohl aber erzeugt sie mit Brom das Trichlormethylsulfonbromid.

University College of North Wales, Bangor, Juni 1887.

Verarbeitung Stassfurter Kalisalzlauge mit überwiegendem Kochsalzgehalt;

von

Hermann Fischer.

Es ist bekannt, dass siedendes Wasser weit mehr Chlorkalium und schwefelsaures Kalium, aber nur wenig mehr Chlornatrium zu lösen vermag, als kaltes; dass ferner Kaliumsulfat und Kaliummagnesiumsulfat in kaltem Wasser schwerer löslich sind, als jene beiden Chloride; dass schliesslich die Löslichkeit der genannten Salze, ausgenommen das Kaliumchlorid, durch die Gegenwart von Chlormagnesium verringert wird.

Hiernach lassen sich Laugen, die kaliarm und zugleich kochsalzreich sind, mit Vortheil verarbeiten, wie folgt:

Man stelle die gegebene Lauge durch Zumischen von Chlorkalium-Endlauge oder anderen an Chlormagnesium reichen Mutterlaugen so ein, dass ihr Gehalt an Magnesiumchlorid etwa den vierten Theil vom Gehalte an Kochsalz beträgt. Hierbei wird bereits etwas Kochsalz gefällt. Wird sodann die mit Abdampf vorgewärmte Mischlauge in ein Vacuum eingezogen und hierin bei einer unter 100° liegenden Temperatur concentrirt, so scheidet sich ein grosser Theil des Chlornatriums (1. Bühnensalz) aus, während die übrigen

Chloride nebst den Sulfaten in Lösung bleiben. Dieses Bühnensalz ist von feinem Korn, besteht im wasserfreien Zustande aus 96%—98% Chlornatrium und lässt sich durch einmaliges Decken mit Wasser in Speisesalz überführen. Die Lauge wird im Vacuum bis zu derjenigen Schwere eingedampft (1. Verdampf), bei welcher sie nach dem Abkühlen auf Lufttemperatur alles Chlorkalium in der Mutterlauge behält, während das Krystallisationsprodukt aus schwefelsaurem Kaliummagnesium, resp. Kaliumsulfat, verunreinigt durch Kochsalz und eventuell Bittersalz, besteht. Es ist nöthig, die fertig concentrirte Lösung nach dem Klären in den Absatzkästen in ähnlichen Behältern bis auf diejenige Temperatur gleichsam vorzukühlen, bei welcher die schwefelsauren Kalisalze beginnen, sich auszuscheiden. Der Deckverlust des ersten Krystallisationsproduktes an Kali wird hierdurch merklich herabgedrückt. Aus den „Vorkühlern" fliesst die Lauge in die Krystallisirgefässe.

Das Chlorkalium der Anfangslauge gewinnt man theils als solches, theils als künstlichen Carnallit durch Verdampfen der ersten und folgenden Mutterlaugen in offnen Rührwerkspfannen mit indirectem Dampf von 4—5 Atm. Während dieser bei 110°—120° stattfindenden Concentration fallen mit dem grössten Theile des noch in Lösung befindlichen Kochsalzes auch die noch gelösten Sulfate bis auf wenige Procente als zweites Bühnensalz nieder. Sobald sich in letzterem Chlorkalium zeigt, wird der Pfannenverdampf unterbrochen, und die Lauge durch Absatzkästen in die Krystallisirgefässe gezogen. Das auskrystallisirende Chlorkalium ist frei von Schwefelsäure. Das zweite und die folgenden Bühnensalze, welche sich sehr reichlich ausscheiden, lassen sich im Falle günstiger Zusammensetzung auf Glaubersalz verarbeiten. Verzichtet man auf die Gewinnung von Sulfat, so gehen die Bühnensalzlösungen, wie auch mit den Mutter- und Decklaugen vom Glaubersalz geschehen würde, ins Vacuum zurück.

Das Verfahren birgt, wie man sieht, den Nachtheil in sich, dass zufolge der vollständigen Trennung des Chlorkaliums von den Sulfaten die erste Mutterlauge noch reichlich schwefelsaures Kalium enthält, das aber vollständig in die folgenden Bühnensalze übergeht und aus denselben, wie angedeutet, gewonnen wird.

Verfasser verarbeitete auf angegebe Weise eine Lauge von 29°—30° Bé. bei 15° und von folgender durchschnittlicher Zusammensetzung:

KCl	: 20	Gramme im Liter.
K_2SO_4	: 55[1])	
$MgSO_4$	: 37	
$MgCl_2$	: 25	
$NaCl$	: 250	

Ich erhielt hinsichtlich der Menge und Reinheit der erzielten Produkte ganz befriedigende Resultate. Die Lauge wurde mit 16 Vol.-Procenten Endlauge gemischt, auf $33^3/_4{}^0$ Bé. verdampft (gespindelt in einer bis 45° abgekühlten Probe) auf 45° vorgekühlt und dann zur Krystallisation gestellt. Man erhielt im Durchschnitt:

Kaliummagnesiumsulfat:

Ungedeckt:		3mal gedeckt
44,2%	K_2SO_4	56,7%
2,0 „	KCl	0,2 „
30,5 „	$MgSO_4$	38,6 „
4,8 „	$MgCl_2$	0,7 „ (= 1,9% Gesammtchlor)
16,6 „	$NaCl$	2,3 „
1,9 „	HOH (unvollst. calcinirt)	1,5 „

Der Deckverlust betrug 25%—30%. Die Decklaugen gelangten wieder ins Vacuum. Die erste Mutterlauge wog $32^3/_4{}^0$ Bé. und lieferte, auf 34° Bé. verdampft, ein Chlorkalium, das nach zwei- bis dreimaligem Decken 80%—95% KCl enthält. Es ist ein von Schwefelsäure freies Produkt. Die zweite Mutterlauge ($33^1/_2{}^0$ Bé.) lässt nach dem Verdampfen auf $35^1/_2{}^0$ Bé. künstlichen Carnallit krystallisiren. Aus dem ersten und zweiten Bühnensalze wurde vollkommen reines Glaubersalz (mit 0,1% Cl) hergestellt.

Je ärmer die verarbeitete Lauge an Chlorkalium ist, desto grösser wird die Ausbeute an schwefelsauren Kalisalzen durch den ersten Verdampf sein, umso geringer auch die Menge und der Kaligehalt der Pfannenbühnensalze. Diejenige Lauge ist für die Verarbeitung am ungünstigsten, welche beide Kalisalze in nahezu gleicher Menge enthält.

Dresden, im Juli 1887.

---

[1]) Die gesammte Schwefelsäure als Kaliummagnesiumsulfat zu verrechnen, ist willkürlich.

Ueber einige mittelst nascirenden Formaldehydes entstehende Basen;

von

Julius Tröger.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

So zahlreich die Untersuchungen sind, welche die Condensation von Aldehyden und aromatischen Aminen zum Gegenstand haben, so kann man doch nicht behaupten, dass diese je nach den obwaltenden Bedingungen verschiedenartig verlaufende Reaction in erschöpfender Weise untersucht ist.

Besonders gilt dies von dem Verhalten des Formaldehyds zu den Aminen, wie noch die jüngst veröffentlichten Versuche Reed's über die Entstehung von β-Naphtoacridin[1]) aus β-Naphtylamin und nascirendem Formaldehyd gelehrt haben.[2]) Von dem naheliegenden Gedanken ausgehend, diese Reaction auf andere Aminbasen auszudehnen und die muthmasslich zuerst sich bildenden Zwischenprodukte (Hydroacridine) zu isoliren, habe ich die nachfolgend beschriebenen Versuche[3]) unternommen.

Zunächst ging ich von einem bereits von Reed mit Anilin angestellten Vorversuch[4]) aus, der ihm ein Produkt lieferte, welches zwar nach seinen Eigenschaften für das unlösliche Hydroacridin gehalten, jedoch nicht analysirt wurde. Eine Reihe genau nach der Vorschrift von Reed angestellter Versuche liess gar bald Zweifel an dieser

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 318.

[2]) Die durch Wechselwirkung von Formaldehyd mit Anilin und ähnlichen Basen von Tollens und Wellington (Ber. 18, 3298) erhaltenen Verbindungen gehören einer ganz anderen Classe von Körpern an, als die hier in Frage stehenden.

[3]) L. Claisen hat inzwischen (Ann. Chem. **237**, 272) die Bildung eines zu den Hydroacridinen gehörenden Körpers durch Wechselwirkung von Benzaldehyd und β-Naphtylamin nachgewiesen.

[4]) Dies. Journ. [2] **35**, 319.

Angabe entstehen. Nach den Mittheilungen von Graebe und Caro[1]) ist nämlich das unlösliche Hydroacridin (Unlöslichkeit ist aber nach meinem Dafürhalten das einzige Uebereinstimmende des entstandenen Produktes mit dem Hydroacridin) sublimirbar, indem es hierbei in Acridin und Hydroacridin zerfällt. Diese Eigenschaft zeigt aber das fragliche Produkt durchaus nicht.

Beim Erhitzen der mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigten salzsauren Lösung von Anilin mit Methylal und nachherigem Alkalisiren fiel ein anfangs weisses, amorphes Pulver[2]) aus, welches nach knrzem Stehen verharzte und weder durch Alkohol noch Aether gereinigt werden konnte. Es verbrannte auf dem Platinbleche mit stark russender Flamme, unter Zurücklassung einer erst in der Gebläseflamme verschwindenden Kohle. Lösen des entstandenen Harzes in concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Alkalisiren lieferte bei Versuchen in kleinem Massstabe einen weniger leicht verharzenden Körper, grössere, zur Analyse auf diese Weise verarbeitete Mengen, verharzten gleichfalls, so dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Da dieser, sowie auch ein mit Phenylhydrazin angestellter Versuch, bei welchem, wenn der Process ähnlich wie bei dem β-Naphtylamin vor sich gegangen wäre, Chinazol oder Cinnolin hätte entstehen sollen, ganz und gar nicht befriedigende Resultate lieferten, so wurde versucht, mit Homologen des Anilins zu substituirten Acridinen zu gelangen.

---

[1]) Ann. Chem. 158, 265.

[2]) Die Substauz enthielt nicht unbedeutende Verunreinigungen von Kieselsäure und Thonerde. Selbst bei Anwendung von aus Alkohol umkrystallisirtem Kalihydrat traten dieselben auf. Wurden diese Beimengungen durch Arbeiten in Platingefässen und Uebersättigen mit wässrigem Ammoniak vermieden, so trat trotzdem ein Verharzen des Produktes ein.

Formaldehyd und Paratoluidin.

Zur Darstellung des Paratoluidinderivats wurden 10 Grm. Paratoluidin mit etwa 150 Grm. concentrirter Salzsäure versetzt, wobei theilweise Lösung eintrat; zu dem mit kaltem Wasser gekühlten Produkte wurde unter Umrühren in kleinen Portionen 11 Grm. Methylal gegossen, hierauf zur vollständigen Zersetzung des Methylals trocknes Salzsäuregas eingeleitet und am Rückflusskühler etwa 2 Stunden mit kleiner Flamme erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die nunmehr dunkelroth gefärbte salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit möglichst reiner Kalilauge versetzt. Es fällt hierbei das Produkt in grauen bis gelbrothen Flocken mit noch unverändertem Paratoluidin vermischt aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und behufs Entfernung des noch beigementen Paratoluidins mit viel Wasser in einer offenen Schale über freiem Feuer erhitzt. Nach dem Erkalten setzt sich, je nach dem Verlaufe der Reaction eine feste graue, rothbraune oder harzige Masse ab. Da die Base durch Lösungsmittel allein nicht rein zu erhalten war, so wurde das in Alkohol gelöste und dann filtrirte Rohprodukt nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung mit der etwa 20fachen Menge destillirten Wassers versetzt, wobei die Base in einem Filz von gelblichweissen Nadeln ausgeschieden wurde. Bei zu schnellem Zusatz von Wasser, oder von Wasser zu der heissen alkoholischen Lösung, bildet sich leicht an der Oberfläche Harz, das vorkommenden Falls mechanisch entfernt wurde. Nach etwa zweistündigem Stehen wird der stark voluminöse, mit vielem Wasser durchtränkte Niederschlag auf mehreren grossen Faltenfiltern von der Flüssigkeit getrennt und durch Ausbreiten auf Thontellern von etwa noch anhaftenden harzigen Bestandtheilen befreit.[1])

[1]) Der grösste Theil der verarbeiteten Base ist allerdings nicht nach dem eben angeführten, sondern nach dem Reed'schen Verfahren gewonnen, wonach an Stelle des Erhitzens des Produktes am Rückflusskühler 20stündiges Stehen unter Kühlung, sowie nachheriges Erwärmen auf dem Wasserbade angewendet wurde.

Die in oben angegebener Weise getrocknete Base bildet einen Filz von gelbgrauen, mitunter wohl auch blendend weissen Nadeln. Aus ein und derselben alkoholischen Lösung wurde ganz verschieden reines Produkt erhalten. Der Grund hierfür konnte nicht ermittelt werden, liegt aber vermuthlich in der Menge des zugesetzten Wassers, sowie in der Temperatur der alkoholischen Lösung. Zur weiteren Reinigung der Base wurde das salzsaure Salz mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade bis zur Lösung digerirt, heiss filtrirt, und die erkaltete alkoholische Lösung mit einer grossen Menge destillirten Wassers versetzt. Die Base scheidet sich hierbei entweder in einem Filz rein weisser Nadeln oder in haarfeinen, langen, sternförmig gruppirten Krystallen vom Schmelzpunkt 134° ab. Sie ist in heissem Alkohol, kaltem Aether, Chloroform, Benzol, Aceton etc. leicht löslich, in heissem Wasser dagegen unlöslich. Mit verdünnten Säuren bildet sie in Wasser unlösliche Salze. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol und scheiden beim Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung die Base krystallinisch aus.

Zur Analyse wurde die Base pulverisirt und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. In pulverisirtem Zustande ist sie stark elektrisch, schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt nach dem Schmelzen zu einer gelben, krystallinischen Masse.

Das erhaltene Produkt ergab fast einen doppelt so hohen Stickstoffgehalt, als der des erwarteten Acridinderivates beträgt. — Die Analysen lieferten Werthe, welche auf die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2$ hinführen.

I. 0,1309 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung, welche wie alle folgenden Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurden, 0,3901 Grm. CO_2, entsprechend 0,1064 Grm. C und 0,0851 Grm. H_2O, entsprechend 0,00945 Grm. H.

II. 0,1407 Grm. Substanz gaben 0,4208 Grm. CO_2, entsprechend 0,1148 Grm. C und 0,0973 Grm. H_2O, entsprechend 0,01081 Grm. H.

III. 0,1308 Grm. Substanz gaben 0,3918 Grm. CO_2, entsprechend 0,10685 Grm. C und 0,0886 Grm. H_2O, entsprechend 0,00984 Grm. H.

IV. 0,2802 Grm. Substanz gaben 28 Ccm. feuchten N bei 15° und 745 Mm. Druck.

Berechnet für: $C_{17}H_{18}N_2$			Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{17} = 204	81,60 %	C	81,28	81,59	81,69	—
H_{18} = 18	7,20 „	H	7,22	7,67	7,52	—
N_2 = 28	11,20 „	N	—	—	—	11,46
250	100,00 %					

Salzsaures Salz $(C_{17}H_{18}N_2)HCl + 2H_2O$.

Wird die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade stark eingeengt, so scheidet die Lösung nach einigem Stehen beim Zusatz von Wasser schöne, schwach gelblichweiss gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 213° aus, die mit 2 Mol. Wasser krystallisiren. Je nach der Concentration scheidet sich das salzsaure Salz in kurzen Nädelchen oder in langen, auf beiden Seiten zugespitzten Prismen ab. Die lufttrocknen und schliesslich über Aetzkalk von der anhaftenden Salzsäure befreiten Krystalle verlieren beim Erhitzen im Luftbade auf 110° zugleich mit der Salzsäure ihr Krystallwasser, jedoch nicht beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator. Bei weiterem Erhitzen auf 135° ist das Salz zu einer dunkelrothen Masse geschmolzen, die sich allmählich, aber nur theilweise in atlasglänzende Nadeln umwandelt, wobei Wasser und Salzsäure fast vollständig entweichen. Die Bestimmung des Wasser- und Salzsäureverlustes kam der mit 2 Mol. Krystallwasser berechneten ziemlich nahe, jedoch nicht der mit 1 Mol. Wasser, woraus mit Sicherheit anzunehmen ist, dass das Salz mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

Die Chlor- und Stickstoffbestimmungen zeigten zur Genüge, dass dem salzsauren Salze nachfolgende Formel zukomme $(C_{17}H_{18}N_2)HCl + 2H_2O$.

I. 0,2019 Grm. Substanz gaben 0,0883 Grm. AgCl, entsprechend 0,0219 Grm. Cl.

II. 0,3461 Grm. Substanz gaben 0,1553 Grm. AgCl, entsprechend 0,03853 Grm. Cl.

III. 0,2828 Grm. Substanz gaben 0,1240 Grm. AgCl, entsprechend 0,03068 Grm. Cl.

IV. 0,2544 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. feuchten N bei 9° und 766 Mm. Druck.

Berechnet für:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{17} = 204	63,25 %	C	—	—	—	—
H_{23} = 23	7,16 „	H	—	—	—	—
N_2 = 28	8,68 „	N	—	—	—	9,05
O_2 = 32	9,92 „	O	—	—	—	—
Cl = 35,5	11,01 „	Cl	10,84	11,13	10,84	—
322,5	100,02 %					

Schwefelsaures Salz. $(C_{17}H_{18}N_2)_2H_2SO_4 + H_2O$.

Das schwefelsaure Salz wurde in analoger Weise wie das salzsaure dargestellt, es bildet feine, mit einem Mol. Wasser krystallisirende Nadeln; 2 Mol. der Base treten mit einem Mol. Schwefelsäure in Verbindung. Nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen im Luftbade auf 110° war alles Krystallwasser weggetrieben, und das Salz zu einer gelben Masse zusammengeschmolzen. Das schwefelsaure Salz schmilzt bei 93° und wird schon beim Kochen mit Wasser in die Base zurückverwandelt, ebenso beim Zusatz von Wasser zu seiner heissen alkoholischen Lösung.

0,3462 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 110° 0,0099 Grm. Wasser ab und lieferten 0,1316 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0548 H_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
H_2O = 2,92 %	2,86 %
H_2SO_4 = 15,91 „	15,83 „

Platindoppelsalz. $(C_{17}H_{18}N_2.HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man eine auf dem Wasserbade erwärmte salzsaure Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz als flockiger Niederschlag aus, der sich in einem Ueberschuss von Alkohol auflöst und sich beim Eindunsten auf dem Wasserbade aus der mit Alkohol versetzten salzsauren Lösung krystallinisch ausscheidet. Zur Analyse wurde das Produkt mit kaltem Alkohol gewaschen und nach dem Abfiltriren im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach einstündigem Erhitzen bei 110° im Luftbade hatte das Salz nichts an Gewicht verloren, war also krystallwasserfrei.

Die Platinbestimmungen entsprachen der Formel: $(C_{17}H_{18}N_2 . HCl)_2PtCl_4$.

I. 0,3226 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0684 Grm. Platin.

II. 0,2583 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0547 Grm. Platin.

Berechnet für:	Gefunden:	
	I.	II.
Pt = 21,34%	21,20%	21,13%

Pikrat. $C_{17}H_{18}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Wird zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung der Base eine alkoholische oder ätherische Pikrinsäurelösung gesetzt, so scheidet sich ein in beiden Lösungsmitteln schwer lösliches Pikrat zunächst als mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Beim Erhitzen des aus Alkohol gefällten Pikrates mit überschüssigem Alkohol auf dem Wasserbade wird dasselbe allmählich gelöst, indem es vorher zu einer harzigen Masse zusammensintert. Aus der langsam erkaltenden Lösung scheiden sich dann zu Sternen gruppirte Prismen vom Schmelzpunkt 186° aus, und zwar verbindet sich je 1 Mol. der Base mit einem Mol. Pikrinsäure. Zur Analyse wurde das Produkt im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2625 Grm. Substanz gaben 0,5511 Grm. CO_2, entsprechend 0,1503 Grm. C und 0,1128 Grm. H_2O, entspr. 0,0125 Grm. H.

II. 0,2258 Grm. Substanz gaben 0,4735 Grm. CO_2, entsprechend 0,1291 Grm. C und 0,1008 Grm. H_2O, entspr. 0,0112 Grm. H.

III. 0,2148 Grm. Substanz gaben 0,4508 Grm. CO_2, entsprechend 0,1230 Grm. C und 0,0921 Grm. H_2O, entspr. 0,01023 Grm. H.

Die hieraus berechneten Zahlen stimmen aber auf das Pikrat von der Formel $C_{17}H_{18}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{23} = 276	57,62%	57,26	57,17	57,26
H_{21} = 21	4,39 „	4,76	4,94	4,66
N_5 = 70	14,61 „	—	—	—
O_7 = 112	23,38 „	—	—	—
479	100,00%			

Nachdem so zur Genüge festgestellt, dass obigem Derivat die Formel $C_{17}H_{16}N_2$ zukommt, lag die Frage sehr nahe,

in welcher Weise die ursprüngliche Amidogruppe des Paratoluidins in der neuen Base fungire, ob als Imid, oder ob sich eine tertiäre Basis gebildet habe. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von salpetriger Säure, von Essigsäureanhydrid und von concentrirter Salpetersäure auf die Base geprüft. Das Jodmethylat, sowie ein mit Acetylchlorid erhaltenes Produkt konnten nicht zur Analyse brauchbar dargestellt werden. Ebenso erfolglos erwiesen sich die Spaltungs-, Oxydations- und Bromirungsversuche.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base $C_{17}H_{18}N_2$.

Leitet man zu der in Eisessig gelösten Base salpetrige Säure bis zur vollständigen Sättigung ein, so scheiden sich schön ausgebildete prismatische Nadeln von gelblichweisser Farbe ab; zugleich wird neben Stickoxyd Kohlensäure gebildet. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in heisser concentrirter Schwefelsäure löslich und werden beim Eingiessen in Wasser als amorpher Niederschlag wieder gefällt. In heissem Eisessig lösen sie sich allmählich auf, von Alkohol, Aether, Wasser und concentrirter Salzsäure dagegen werden sie nicht aufgenommen. Ihre Schmelz- und Zersetzungstemperatur liegt bei ungefähr 260°—264°. Mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Liebermann'sche Nitrosoreaction, gleichfalls jedoch, wenn sie in heisser Schwefelsäure gelöst und mit einer Eisenoxydullösung beschichtet werden, die Salpetersäurereaction. Bei der Verbrennung dieses Körpers spalteten sich äusserst leicht Oxydationsprodukte des Stickstoffs ab, welche in den meisten Fällen trotz mehrerer vorgelegter Kupferspiralen nicht vollständig reducirt werden konnten, so dass die Wasserbestimmungen in Folge der Absorption genannter Gase durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium zumeist sehr schwankende Werthe ergaben.

Analysen.

I. 0,1293 Grm. Substanz gaben 0,3079 Grm. CO_2, entsprechend 0,0839 Grm. C und 0,0738 Grm. H_2O, entspr. 0,0082 Grm. H.

II. 0,1426 Grm. Substanz gaben 0,3383 Grm. CO_2, entsprechend 0,1014 Grm. C und 0,0738 Grm. H_2O, entspr. 0,0086 Grm. H.

III. 0,1791 Grm. Substanz gaben 0,4264 Grm. CO_2, entsprechend 0,11629 Grm. C.

IV. 0,1285 Grm. Substanz gaben 0,3040 Grm. CO_2, entsprechend 0,083 Grm. C.

V. 0,0760 Grm. Substanz gaben 0,1807 Grm. CO_2, entsprechend 0,04928 Grm. C.

VI. 0,2730 Grm. Substanz gaben 44 Ccm. feuchten N bei 13° und 756 Mm. Druck.

Die somit erhaltenen Werthe entsprechen aber der Formel $C_{16}H_{16}N_4O_2$.

Berechnet für:			Gefunden:					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{16} = 192	64,86 %		64,88	64,66	64,93	64,59	64,84	—
H_{16} = 16	5,40 „		6,34	6,04	—	—	—	—
N_4 = 56	18,92 „		—	—	—	—	—	18,90
O_2 = 32	10,81 „		—	—	—	—	—	—
296	99,99 %							

Die Entstehung dieser Verbindung ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$C_{17}H_{18}N_2 + 2NOOH + N_2O_4 = C_{16}H_{16}N_4O_2 + 2NO + 2H_2O + CO_2.$$

Die bei dieser Reaction auftretende Kohlensäure wurde in bekannter Weise mittelst ammoniakalischer Chlorcalciumlösung nachgewiesen.

Einwirkung von concentrirter Salpetrsäure auf die Base $C_{17}H_{18}N_2$.

Löst man die Base in Eisessig und erhitzt diese Lösung mit concentrirter Salpetersäure im Kölbchen mit aufsteigendem Rohre, so färbt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit dunkelgelb, während unter Entwicklung von N_2O_4 und Abspaltung von Kohlensäure sich ein gelblichweisser Niederschlag ausscheidet, dessen Schmelz- und Zersetzungstemperatur dem eben beschriebenen Nitrosoprodukt ziemlich nahe kommt. Derselbe zeigt fast genau dieselben Eigenschaften wie das erwähnte Produkt, bildet prismatische Nadeln und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Zur Analyse[1])

[1]) Diese sowie sämmtliche folgenden Analysen von Nitrokörpern wurden im geschlossenen Rohre mit etwa 25—30 Cm. vorgelegter Kupferspirale ausgeführt. Der Stickstoff wurde nach dem Ablesen

wurde er mit Alkohol gewaschen und im Luftbade bei 100° getrocknet.

Analysen:

I. 0,4155 Grm. Substanz gaben 0,6934 Grm. CO_2, entsprechend 0,1900 Grm. C und 0,1123 Grm. H_2O, entspr. 0,01246 Grm. H.

II. 0,1135 Grm. Substanz gaben 20 Ccm. feuchten N bei 16° und 749 Mm. Druck.

Die hieraus berechneten Procente entsprechen aber der Formel $C_{16}H_{12}N_6O_8$.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{16}	= 192	46,15 %	45,73 %	—
H_{12}	= 12	2,88 „	2,99 „	—
N_6	= 84	20,19 „	—	20,24 %
O_8	= 128	30,77 „	—	—
	416	99,99 %		

Die Structurformel dieses Nitroderivates ist vielleicht folgende:

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ C_6H_3 . NO_2 . CH_3 . N{-}CH \\ \| \\ C_6H_3 . NO_2 . CH_3 . N{-}CH \\ | \\ NO_2 \end{array}$$

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base $C_{17}H_{18}N_2$.

Die Base wurde mit Essigsäureanhydrid versetzt, worin sie sich leicht löst, und dann auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheiden sich schöne, weisse, glänzende Blättchen ab, die zur weiteren Reinigung mit Alkohol auf dem Wasserbade digerirt werden. Hierbei gehen die eventuell der Base beigemengten Unreinheiten in Lösung, während das Hauptprodukt unverändert zurückbleibt. Dieser so erhaltene Körper liess eigentlich seiner Entstehung nach nichts Anderes als ein Acetat vermuthen, den Analysen zufolge konnte er aber ein wasserhaltiges Acetat sein. Bei längerem Erhitzen im Luftbade bis auf 200° wurde jedoch kein Wasser abgespalten, ferner erwies sich das Produkt äusserst beständig.

---

seines Volumens stets mit Jodkaliumlösung und verdünnter Schwefelsäure auf die Anwesenheit von Stickstoffoxyden geprüft.

Es wurde weder durch wässriges oder alkoholisches Kali, noch Natriumalkoholat angegriffen und war bei 280° noch nicht geschmolzen. Selbst Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure war ohne Erfolg. Erst durch Erhitzen mit halbverdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 200° erfuhr das Produkt Zersetzung. Hierbei wurden grosse Mengen Kohle abgeschieden, sowie ein Theil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt. Der Inhalt des Rohres wurde sorgfältig mit Wasser ausgespült, das Ganze stark mit Wasser verdünnt, und aus einem grossen Kolben mit den übergehenden Wasserdämpfen die gebildete Essigsäure sowie schweflige Säure abdestillirt. In dem auf 500 Ccm. verdünnten Destillate, welches keine Schwefelsäure enthielt, wurde die Säuremenge mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge, die beigemengte schweflige Säure mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung bestimmt. Das Gemisch der aus 1,9488 Grm. angewandter Substanz bei der mit Schwefelsäure erfolgten Spaltung erhaltenen Essig- und Schwefligsäure erforderte zur Neutralisation 0,9143 Grm. Natronhydrat. Die der gefundenen Menge SO_2 entsprechende Menge Natronhydrat betrug 0,444 Grm., die der Essigsäure äquivalente demnach 0,4703 Grm.; daraus berechnen sich 0,6804 Grm. Essigsäure = 34,9%.

Analysen:

I. 0,2566 Grm. Substanz gaben 0,6919 Grm. CO_2, entsprechend 0,1887 Grm. C und 0,1615 Grm. H_2O, entspr. 0,01796 Grm. H.

II. 0,2188 Grm. Substanz gaben 0,5937 Grm. CO_2, entsprechend 0,1619 Grm. C und 0,1490 Grm. H_2O, entspr. 0,01655 Grm. H.

III. 0,2630 Grm. Substanz gaben 35 Ccm. feuchten N bei 17° u. 745 Mm. Druck.

Die so erhaltenen Zahlen stimmen aber auf die Formel $C_{42}H_{46}N_4O_5$.

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{42} = 504	73,48%		73,54	73,53	—
H_{46} = 46	6,70 „		6,99	7,57	—
N_4 = 56	8,16 „		—	—	8,25
O_5 = 80	11,66 „		—	—	—
686	100,00%				
Essigsäure:					
34,99%				34,9%	

Die Bildung dieses Körpers lässt sich folgendermassen erklären: Essigsäureanhydrid lagert sich zunächst an die Base an, und 2 Mol. dieses so entstandenen Additionsproduktes condensiren sich unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zu dem höchst indifferenten Körper $C_{42}H_{46}N_4O_5$:

$$2(C_{17}H_{18}N_2) + 2(CH_3CO)_2O = C_{42}H_{46}N_4O_5 + H_2O.$$

Obgleich es mir nicht gelungen ist, vermittelst Spaltungs- oder Oxydationsversuchen mit Sicherheit die Constitution der Base: $C_{17}H_{18}N_2$ festzustellen, so sprechen doch die zuletzt angeführten Derivate, bei denen eine theilweise Spaltung eingetreten, für folgende Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3N=CH \\ C_6H_4CH_3N=CH \end{matrix}\!\!>\!CH_2.$$

Nach dieser Formel kann man die Verbindung als Propan $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ definiren, in welchem je 2 At. Wasserstoff der beiden Methyle durch das Radical Tolil substituirt sind.

Die Entstehung der Base findet in nachfolgenden Gleichungen ihre Erklärung:

I. $$CH_2\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} + 2HCl = 2CH_3Cl + H_2O + CH_2O$$

II. $$C_6H_4CH_3 . NH_2 + CH_2O = C_6H_4 . CH_2N = CH_2 + H_2O$$

III. $$2(C_6H_4CH_3N = CH_2) + CH_2O = \begin{matrix} C_6H_4CH_3N = CH \\ C_6H_4CH_3N = CH \end{matrix}\!\!>\!CH_2.$$

Die Zusammensetzung des aus dieser Base hervorgehenden Nitrosoproduktes ist vielleicht durch folgende Formel auszudrücken:

$$\begin{matrix} & & NO & & \\ & & | & & \\ C_6H_4(CH_3) . & N & — & CH & \\ & & & \| & \\ C_6H_4(CH_3) . & N & — & CH, & \\ & & | & & \\ & & NO & & \end{matrix}$$

aus welcher man erkennt, dass das Methylen der ursprünglichen Base abgespalten ist.

Nachdem so nachgewiesen, dass das Paratoluidin nicht, wie wohl anfangs vermuthet worden war, ein Acridinderivat bildet, wurde das Verhalten des Orthotoluidins näher geprüft. Dasselbe wurde zu wiederholten Malen in entsprechender Weise behandelt, ergab jedoch jedesmal ein braunes Harz, welches weder durch Lösungsmittel, durch Destillation mit Wasserdampf, noch etwaige Derivate zu reinigen war. Es zeigte einen ausgeprägten basischen Charakter und konnte durch wiederholtes Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, Extraction mit Aether, sowie Absaugen auf dem Thonteller als graues, ziemlich festes Harz, jedoch nicht zur Analyse brauchbar erhalten werden. Fractionirte Destillation lieferte eine geringe Menge beim Erkalten zu Krystallen erstarrendes Oel, dessen Analyse wegen zu geringer Ausbeute unterbleiben musste, sowie ein braunes, wahrscheinlich die Verunreinigung bedingendes nicht erstarrendes Oel von schwankendem Siedepunkte, während im Fractionskölbchen eine schwarze Masse zurückblieb.

Formaldehyd und Dimethylanilin.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2$.

Zur Darstellung wurden 19 Grm. Dimethylanilin in etwa 150 Grm. concentrirter Salzsäure gelöst, mit etwa 8 Grm. Methylal versetzt und unter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die salzsaure Lösung, genau so wie beim Paratoluidinderivat behandelt, lieferte eine auf dem Wasser schwimmende ölige Schicht, die allmählich zu Krystallblättchen erstarrte. Dieselben hatten nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 91°. Aus den alkoholischen Lösungen wird die noch gelöste Base am besten durch Zusatz von viel Wasser krystallinisch gefällt, wobei die vorher farblose Flüssigkeit einen violetten Schein annimmt. Beim Alkalisiren der noch mit salzsaurem Dimethylanilin vermischten salzsauren Lösung der Base tritt eine dunkelviolette Färbung ein, die allmählich bei weiterem Zusatz von Alkali unter Absetzung einer Oelschicht verschwindet. Beim Verjagen des

überschüssigen Dimethylanilins tritt am Rande der Schale wieder dieser schöne violette Farbstoff auf, der von Salzsäure mit gelber Farbe gelöst wird. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich jedoch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Ausbeute war nach der Reed'schen Methode trotz vieler angestellter Versuche sehr schwankend; fast quantitativ wurde sie beim Arbeiten am Rückflusskühler. Die Base ist nach einmaligem Umkrystallisiren fast rein und bildet schöne perlmutterglänzende Blättchen. Zu den Analysen wurde sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren, sowie Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure gereinigt.

Analysen:

I. 0,1515 Grm. Substanz gaben 0,4452 Grm. CO_2, entsprechend 0,1215 Grm. C und 0,1258 Grm. H_2O, entspr. 0,01367 Grm. H.

II. 0,1746 Grm. Substanz gaben 0,5130 Grm. CO_2, entsprechend 0,1399 Grm. C (Wasserbestimmung verunglückt.)

III. 0,3700 Grm. Substanz gaben 36,1 Ccm. feuchten N bei 18° und 752 Mm. Druck.

Den gefundenen Werthen gemäss ergiebt sich die Formel $C_{17}H_{22}N_2$, wonach die Base in folgender Weise entstanden ist:

$$CH_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} + 2HCl = 2CH_3Cl + H_2O + CH_2O$$

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_2O = CH_2\begin{matrix}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O .$$

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{17} = 204	80,31 %		80,19 %	80,18 %	—
H_{22} = 22	8,66 „		9,22 „	—	—
N_2 = 28	11,02 „		—	—	11,11 %
254	99,99 %				

Nach dem Schmelzpunkt, der Analyse, sowie dem sonstigen Verhalten ist mit Sicherheit auf eine Identität dieses Körpers mit der Base zu schliessen, welche von Hanhart[1]) aus CCl_4 und $CHCl_3$ mit Dimethylanilin (Schmelz-

[1]) Ber. 12, 680.

punkt 88°) von Michler u. Moro[1]) aus Trichlormethylsulfonchlorid und Dimethylanilin, von Michler u. Salathé[2]) aus Dimethylanilin und Naphtalinsulfonchlorid, von O. Fischer[3]) durch Erhitzen von Dimethylanilin, Methylal und Chlorzink im geschlossenen Rohre auf 100°—120° sowie aus Phtalsäurechlorid, Dimethylanilin und $ZnCl_2$[3]), sowie von Doebner[4]) als Nebenprodukt bei der Bereitung von Malachitgrün und synthetisch aus CH_2J_2 und Dimethylanilin erhalten wurde. Um sicher zu sein, dass der Base wirklich obiges Molekulargewicht zukommt und nicht ein höheres oder niedrigeres, was bei den Dimethylanilinbasen oft sehr schwer zu entscheiden ist, da hier die procentische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt ganz verschieden constituirter Körper nur wenig von einander abweichen und meist nur Derivate oder Salze Verschiedenheiten erkennen lassen, wurde zur Darstellung einiger Derivate geschritten.

Ausser dem jodwasserstoffsaurem Salz, Platindoppelsalz und Jodmethylat, von denen jedoch in den oben angeführten Abhandlungen Schmelzpunkte nicht angegeben, sind weitere Derivate nicht bekannt. Es gelang mir nicht, das Platindoppelsalz, das allerdings von Michler u. Moro dargestellt worden ist, rein zu erhalten. Es wurden deshalb hauptsächlich, um einen Unterschied zwischen der obigen Base und der weiter unten beschriebenen ähnlichen Aethanbase festzustellen, das Pikrat und ein Produkt der Einwirkung von Eisessig und concentrirter Salpetersäure auf die Base untersucht, deren Darstellung und Analysen hier folgen mögen.

Pikrat. $CH_2(C_6H_4N(CH_3))_2\ 2(C_6H_2(NO_2)_3OH)$.

Versetzt man die heisse alkoholische oder ätherische Lösung der Base mit einer gleichfalls heissen alkoholischen oder ätherischen Pikrinsäurelösung, so setzt sich nach kurzer Zeit das anfangs amorph gefällte Pikrat in ein krystallinisches um. Zur Analyse wurde es längere Zeit mit Alkohol

---

[1]) Ber. 12, S. 1170. [2]) Das. 1789. [3]) Ann. 206, 105. 106.
[4]) Ber. 12, S. 810.

gewaschen und nach dem Erhitzen im Luftbade auf 110° im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Produkt verpufft sehr leicht und schmilzt bei 178°.

0,1145 Grm. Substanz gaben 0,2046 Grm. CO_2, entsprechend 0,0558 C und 0,0476 Grm. H_2O, entspr. 0,00529 Grm. H.

Diese Zahlen stimmen auf ein Pikrat aus 2 Mol. Pikrinsäure und 1 Mol. Base von der Formel $C_{29}H_{28}N_8O_{14}$.

Berechnet für:	Gefunden:
C = 48,87 %	48,73 %
H = 3,93 „	4,62 „

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Base $C_{17}H_{22}N_2$.

Fügt man zu der schön tiefblau gefärbten Eisessiglösung der Base concentrirte Salpetersäure, so tritt bereits bei dem ersten Tropfen Entfärbung ein und die Lösung nimmt bei weiterem Zusatz von concentrirter Salpetersäure eine schwach gelbe Färbung an. Wird die so erhaltene Lösung erhitzt, so wird sie nach einiger Zeit tiefer gelb und schliesslich dunkelroth, während unter Entwicklung von rothen Dämpfen heftige Gasentwicklung eintritt, die auch ohne Erhitzen sich fortsetzt. Man fährt mit Erwärmen fort, so lange noch rothe Dämpfe entweichen und erhält dann beim Erkalten ein Produkt in hellgelben, schön glänzenden, kurzen Prismen, die in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Eisessigs sich als vollständig unlöslich erweisen und zur Analyse mit Alkohol längere Zeit gewaschen und dann im Luftbade bei 90° getrocknet wurden.

Analysen:

I. 0,0865 Grm. Substanz gaben 0,1235 Grm. CO_2, entsprechend 0,03368 Grm. C und 0,0300 Grm. H_2O, entspr. 0,00333 Grm. H.

II. 0,1337 Grm. Substanz gaben 0,1903 Grm. CO_2, entsprechend 0,0519 Grm. C und 0,0462 Grm. H_2O, entspr. 0,00513 Grm. H.

III. 0,0838 Grm. Substanz gaben 15,7 Ccm. feuchten N bei 16° und 752 Mm. Druck.

Die aus jenen Analysen erhaltenen Werthe führen zu der Formel $C_{17}H_{16}N_8O_{12}$.

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{12} = 204	38,93 %	38,94	38,82	—
H_{16} = 18	3,05 „	3,85	3,83	—
N_6 = 112	21,37 „	—	—	21,49
O_{12} = 192	36,64 „	—	—	—
524	99,99 %			

Das Produkt erweist sich somit als Hexanitroprodukt der Base von der Zusammensetzung:

$$CH_2\begin{cases}C_6H(NO_2)_3N(CH_3)_2\\C_6H(NO_2)_3N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Nachdem so der genügende Beweis geliefert war, dass jene Base $C_{17}H_{22}N_2$ Tetramethyldiamidodiphenylmethan ist, war es von Interesse, die Verschiedenheit dieser Methanbase mit einem von mir bereits früher dargestellten, bis jetzt noch nicht bekannten analogen Derivate des Aethans nachzuweisen. Obgleich dasselbe kein Condensationsprodukt des Methylals und Dimethylanilins ist, steht es doch mit der eben beschriebenen Base im engsten Zusammenhange und unterscheidet sich im Krystallsystem, Schmelzpunkt und Verhalten gegen Reagentien davon fast gar nicht, sondern einzig und allein durch ihre Salze und Derivate.

Tetramethyldiamidodiphenyläthan. $C_{18}H_{24}N_2$.

Zur Darstellung dieser Base wurden ungefähr 40—50 Grm. Dimethylanilin und 20—30 Grm. Schwefelkohlenstoff in einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge Alkohol gelöst, hierauf Zinkstaub zugesetzt und allmählich concentrirte Salzsäure an der Gefässwandung hinabgegossen, so dass die Salzsäure möglichst gut mit dem sich zu Boden setzenden Zinkstaub in Berührung kommt. Es findet bald heftige Wasserstoffentwicklung statt, während stark nach Mercaptan riechende Dämpfe entweichen. Umschütteln des Kolbens verhindert die Gasentwicklung, da in diesem Falle der Zinkstaub von einer Schicht des aufgelösten Dimethylanilins umgeben wird und so der weiteren Einwirkung der

Salzsäure widersteht. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so wird das Produkt am Rückflusskühler, dessen offenes Ende durch eine Quecksilbersäule von 25—30 Cm. Höhe abgeschlossen ist, einige Stunden erhitzt. Hierauf wird auf dem Wasserbade der überschüssige Schwefelkohlenstoff, sowie Alkohol entfernt, das Produkt sammt Zinkstaub mit Wasser in eine Schale gespült, mit kohlensaurem Natrium alkalisirt, und das unveränderte Dimethylanilin über freiem Feuer weggejagt. Es hinterbleibt nunmehr eine braune Oelschicht, die beim Erkalten zu grossen quadratischen Blättern erstarrt. Dieselben werden mechanisch entfernt, der Zinkstaub dann abfiltrirt und an der Luft getrocknet, wobei die letzten Reste des noch flüssigen Oeles erstarren. Die im Zinkstaub fein vertheilte Base wird durch Extrahiren mit Aether gewonnen. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Base in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 87°. Die Base ist genau wie obige aus Dimethylanilin, Methylal und Salzsäure erhaltene in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie verdünnten Säuren löslich, unlöslich in Wasser und ist geneigt, denselben violetten Farbstoff wie das Methanderivat zu bilden. — Während dieses beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinongeruch erzeugt, war dieser bei gleicher Behandlung der neuen Base nicht wahrnehmbar.

Zur Analyse wurde die letztere pulverisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

I. 0,2498 Grm. Substanz gaben 0,7363 Grm. CO_2, entsprechend 0,2008 Grm. C und 0,2026 Grm. H_2O, entspr. 0,0225 Grm. H.

II. 0,2713 Grm. Substanz gaben 24,7 Ccm. feuchten N bei 12° und 757 Mm. Druck.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{18}H_{24}N_2$.

Berechnet für:			Gefunden: I.	II.
C_{18} = 216	80,59 %	C	80,39	—
H_{24} = 24	8,95 „	H	9,00	—
N_2 = 28	10,45 „	N	—	10,62
268	99,99 %			

Diese Verbindung ist nach Zusammensetzung und Entstehungsweise ein Derivat des Diphenyläthans. Zur Erklärung

ihrer Bildung aus Schwefelkohlenstoff, Dimethylanilin und nascirendem Wasserstoff können folgende Gleichungen dienen:

$$CS_2 + Zn + 2HCl = CSH_2 + ZnCl_2 + H_2S.$$

$$2\,CSH_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2 = \begin{matrix} CH_2-C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + 2\,H_2S.$$

Platindoppelsalz $C_{18}H_{24}N_2 . (HCl)_2PtCl_4$.

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes wurde die salzsaure Lösung der Base mit wässrigem Platinchlorid versetzt und zur Concentration eingedampft. Auf Zusatz von Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich ein rothgelber, flockiger Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen unter Alkohol sich in einen Filz von feinen Nadeln verwandelt; sie sind krystallwasserfrei. Bei starkem Erhitzen war Chinolingeruch bemerkbar. Das Doppelsalz hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_2(HCl)_2PtCl_4$.

Analysen:

I. 0,0845 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0240 Grm. Platin.

II. 0,1316 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0378 Grm. Platin.

Berechnet für:	Gefunden:	
	I.	II.
$Pt = 28{,}61\,\%$	$28{,}42\,\%$	$28{,}72\,\%$

Pikrat $C_{18}H_{24}N_2(C_6H_2(NO_2)_3OH)_2$.

Das Pikrat wird erhalten durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, wobei 1 Mol. Base mit 2 Mol. Pikrinsäure in Verbindung tritt. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 190° aus, die zur Analyse mit kaltem Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analysen:

I. 0,1561 Grm. Substanz gaben 0,284 Grm. CO_2, entsprechend 0,07745 Grm. C und 0,0657 Grm. H_2O, entspr. 0,0073 Grm. H.

II. 0,2383 Grm. Substanz gaben 0,4327 Grm. CO_2, entsprechend 0,11801 Grm. C. Wasserbestimmung verunglückt.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{30}H_{30}N_8O_{14}$.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
$C_{30} = 360$	49,56%	49,61	49,52
$H_{30} = 30$	4,13 „	4,67	—
$N_8 = 112$	—	—	—
$O_{14} = 224$	—	—	—
726			

Jodmethylat $C_{18}H_{24}N_2 . CH_3J$.

Die Base wurde zu diesem Zwecke mit Jodmethyl bis zu ihrer Lösung erhitzt. Sobald diese Lösung erkaltet war, setzte sie einen weissen, krystallinischen Niederschlag ab, der zunächst durch Abpressen und dann durch Kochen mit Wasser von dem überschüssigen Jodmethyl befreit wurde. Ist die Lösung klar geworden, so wird sie zur Entfernung der letzten anhaftenden Theilchen von Jodmethyl filtrirt, wobei dieses auf dem angefeuchteten Filter zurückbleibt, das Jodmethylat jedoch zu krystallinischen Blättchen beim Erkalten erstarrt. Dieselben werden abfiltrirt und im Luftbade bei 90° getrocknet.

Analyse:

0,4840 Grm. Substanz gaben 0,2850 Grm. AgJ, entsprechend 0,1536 Grm. J.

Berechnet für:	Gefunden:
30,98% J	31,73%

Ausser diesem Monojodmethylat scheint noch eine Verbindung der Base mit 2 Mol. Jodmethyl zu existiren.

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Tetramethyldiamidodiphenyläthan.

Löst man die Base in Eisessig und erwärmt diese Lösung mit concentrirter Salpetersäure, so lange unter Gasentwicklung rothe Dämpfe auftreten, so scheiden sich beim Erkalten dieser anfangs schwach gelb, zuletzt jedoch ziemlich dunkelroth gefärbten Lösung schwach gelbliche, nadelförmige Krystalle aus. Das so erhaltene Produkt wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und im Luftbade bei 100° getrocknet.

Analysen:

I. 0,1608 Grm. Substanz gaben 0,2357 Grm. CO_2, entsprechend 0,06428 Grm. C und 0,0517 Grm. H_2O, entspr. 0,00573 Grm. H.

II. 0,1381 Grm. Substanz gaben 28 Ccm. feuchten N bei 13° und 752 Mm. Druck.

III. 0,1165 Grm. Substanz gaben 24 Ccm. feuchten N bei 18° und 749 Mm. Druck.

Die Analysen stimmen aber auf die Formel $C_8H_8N_4O_5$.

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
$C_7 = 96$	40,00 %	39,90	—	—
$H_8 = 8$	3,33 „	3,57	—	—
$N_4 = 56$	23,33 „	—	23,70	23,44
$O_5 = 80$	33,33 „	—	—	—
240	99,99 %			

Das Produkt[1]) zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und kann nach seiner durch die Analyse ermittelten Zusammensetzung als ein Dinitronitrosodimethylanilin aufgefasst werden, dessen Entstehung durch nachfolgende Gleichung versinnlicht ist:

I. $$\begin{matrix} CH_2 . C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 . C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + 4NO_2OH + \begin{matrix} CH_2-C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

II. $$\begin{matrix} CH_2-C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2 \end{matrix} + 4NO_2OH = 2(NO . C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2) + N_2O_4 + 4H_2O + 2CO_2.$$

Versuche über die Condensation gebromter Aniline mit nascirendem Formaldehyd sind noch im Gange.

Leipzig, im Juni 1887.

---

[1]) Ganz verschieden von diesem Produkt ist das durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Base erhaltene Nitroprodukt. Dasselbe wurde bei Ausschluss der atmosphärischen Luft, was durch eine Kohlensäureatmosphäre erreicht wurde, aus heisser Salpetersäure beim allmählichen Erkalten in dunkelgelben, undurchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 190° erhalten. Die Verbrennung differirte nur wenig von der des oben beschriebenen Dinitronitrosodimethylanilins, während die Stickstoffbestimmungen die Zahlen 22,7 % und 22,26 % ergaben. Mit Zinn und Salzsäure bildet es ein Zinndoppelsalz der Amidoverbindung. Weitere Untersuchungen mussten wegen Mangels an Substanz aufgegeben werden.

Zur Kenntniss der Derivate des Triphenylmethans;

von

Carl Ullmann.

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft[1]) eine kurze „vorläufige Mittheilung“: „Zur Kenntniss der Derivate des Triphenylmethans“ über Versuche, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz ausgeführt habe, und welche ich jetzt ausführlicher besprechen will.

Ueber die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzylidenanilin.

Laurent und Gerhardt[2]) und später H. Schiff[3]) haben bekanntlich eine Reihe von Condensationsprodukten aromatischer Basen mit Aldehyden beschrieben, als deren Typus das Benzylidenanilin zu betrachten ist.

Benzaldehyd und Anilin zusammengebracht, spalten schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab:

$$C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ O \end{cases} + H_2N . C_6H_5 = H_2O + C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ N . C_6H_5 \end{cases} .$$

Das Benzylidenanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$ ist leicht rein zu erhalten, wenn man diese Condensation durch mehrstündiges Erhitzen auf ca. 100° vollständig macht; das erkaltete, erstarrte Produkt wird von noch vorhandenen öligen Theilen durch Abpressen befreit und schliesslich aus heissem Alkohol krystallisirt. Das Präparat stellt alsdann flache, schwach gelblich gefärbte Nadeln dar.

In der gleichen Abhandlung, in welcher H. Schiff obige Vorschrift giebt, bespricht er auch eine basische Verbindung, welche aus Benzylidenanilin durch Erhitzen für

---

[1]) Ber. 18, 2094.

[2]) JB. 1850, S. 488.

[3]) Ann. Chem. Supp. 3, 353.

sich auf 180°—200° entstehen und in Wasser schwer lösliche Salze bilden soll.[1]) Wie es scheint, ist diese Base seither nicht eingehender untersucht worden, obwohl sie einiges Interesse beanspruchen darf.

Ich habe deren Darstellung nach dem Verfahren von Schiff versucht, aber ohne Erfolg, beziehungsweise war kein Produkt zu erhalten, welches die Eigenschaft des Benzylidenanilins nicht getheilt hätte, durch wässrige Mineralsäuren zersetzt zu werden. Jedoch führten die nach dieser Richtung gemachten Versuche dazu, das Verhalten des Benzylidenanilins zum salzsauren Anilin zu studiren.

Ich mischte Benzylidenanilin mit trocknem, salzsaurem Anilin im Verhältniss ihrer Molekulargewichte und erhitzte die Mischung im zugeschmolzenen Rohre, während 8 Stunden, auf etwa 110° — 120°. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Die erkaltete Masse stellte ein braunrothes Glas dar, welches in dünneren Schichten grün schimmerte. Beim Erwärmen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure trat Geruch nach Bittermandelöl auf, welches sich voraussichtlich durch Zersetzung von noch unverändertem Benzylidenanilin gebildet hatte. Um das letztere zu entfernen, wurde die ganze Masse in verdünnter, warmer Schwefelsäure gelöst und hierauf der Benzaldehyd mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die erkaltete, rothbraune Lösung verdünnte ich mit sehr vielem Wasser, wodurch ein grünliches Harz niedergeschlagen wurde. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge eine grauweisse bis hellgelbe Masse, welche beim Erhitzen leicht zusammenschmolz; die überstehende Flüssigkeit konnte alsdann bequem abgegossen werden. Die geschmolzene Masse behandelte ich mit Wasserdämpfen, um vorhandenes Anilin zu entfernen. Beim Erkalten hinterblieb ein gelblicher bis bräunlicher, spröder, harzartiger Kuchen.

Dieser wurde wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, und die kalte Lösung, falls die oben erwähnte Harzausfällung durch Wasserzusatz noch keine vollständige war,

[1]) Ann. Chem. Suppl. 3, 357.

abermals mit Wasser verdünnt, dann filtrirt und schliesslich in Ammoniak eingetragen. Hierbei fielen bedeutende Mengen vollkommen weisser Flocken nieder, welche ich gut ausgewaschen habe. Das zuerst auf dem Wasserbade eingeschmolzene und von herausgequollenem Wasser befreite, hierauf bei 100° getrocknete Produkt bildete nach dem Erkalten ein bräunliches Glas. Zur Krystallisation wurde Benzol als geeignet befunden. Die Lösung in warmem Benzol schied beim Stehen zuerst eine bräunliche, krystallinische Substanz aus, dann eine dunkle, zähe Flüssigkeit. Der krystallinische Körper wurde mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Ich erhielt hierbei zuweilen glänzende, derbere Kryställchen, meistens aber prächtige, federfahnenartig gruppirte Spiesse. Ein gelblicher Stich hing den weissen Krystallen hartnäckig an. Sie schmolzen bei 105,5—106° (uncorr.) Dieser Schmelzpunkt machte wahrscheinlich, dass in obigem Körper das mit einem Molekül Krystallbenzol vereinigte Diamidotriphenylmethan vorliege[1]):

$$CH(C_6H_5)(C_6H_4 . NH_2)(C_6H_4 . NH_2) + C_6H_6 .$$

In der That ist diese Annahme durch die Analyse bestätigt worden.

0,1757 Grm. lufttrockne, überdies kurze Zeit im Exsiccator gestandene Substanz lieferten 0,5537 Grm. Kohlendioxyd und 0,1077 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{25}H_{24}N_2$:	Gefunden:
C	85,23	85,94
H	6,82	6,81

Zu weiterem Beweis, dass obengenannter Körper entstanden war, wurde ein Theil des gleichen Präparats bis zur Gewichtsconstanz auf 110° erhitzt.

0,2186 Grm. Substanz verloren 0,0505 Grm. an Gewicht.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$:	Gefunden:
C_6H_6	22,16	23,10

Der Rückstand von 0,1681 Grm. ergab bei seiner Verbrennung 0,5145 Grm. CO_2 und 0,1010 Grm. H_2O.

[1]) O. Fischer, Ann. Chem. **206**, 149.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	83,21	83,46
H	6,57	6,66

War Diamidotriphenylmethan durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzylidenanilin entstanden, so liess sich voraussetzen, dass das gleiche Produkt auch durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Anilin und salzsaures Anilin zu erhalten sein werde. Bei der Reactionstemperatur 110° bis 120° musste sich zunächst Benzylidenanilin bilden, welches mit dem salzsauren Anilin weiter reagirt.

Benzaldehyd, Anilin und salzsaures Anilin wurden im Verhältniss gleicher Moleküle 8 Stunden auf 110°—120° erhitzt. Das Reactionsprodukt bildete eine rothbraune, durchfeuchtete Masse. Ich habe dieselbe ganz ebenso, wie die früher erwähnte, verarbeitet und hierbei auch durchaus gleiche Krystalle, nämlich federfahnenartig angeordnete Spiesse erhalten, welche bei etwa 105,5° schmolzen.

Ein solches Präparat befreite ich durch Erhitzen auf 110° von seinem Krystallbenzol. Der Rückstand, ein gelbliches Glas, wurde in mit metallischem Natrium getrocknetem Aether gelöst und die Lösung über Paraffin gestellt. Sie schied beim Verdunsten krystallinische, kugelige Aggregate ab, bei welchen man zuweilen deutlich concentrisch gruppirte Nädelchen unterscheiden konnte. Auf den Krystallen sich absetzende, halbflüssige Verunreinigungen liessen sich durch kleine Mengen warmen Aethers entfernen. Nach wiederholtem Umkrystallisren schmolz das beinahe farblos gewordene Präparat constant bei 138,5°—139°, zeigte hiermit den von O. Fischer für das benzolfreie Diamidotriphenylmethan angegebenen Schmelzpunkt.[1])

0,0831 Grm. dieser Substanz lieferten 0,2529 Grm. CO_2 und 0,0533 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	83,21	83,03
H	6,57	7,09

Da nun vorliegende Base überdies durch wasserstoffentziehende Substanzen, wie beim Erhitzen mit Sublimat

[1]) Ann. Chem. **206**, 150.

oder beim Behandeln mit Chloranil in alkoholischer Lösung, in einen violetten Farbstoff überging, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sowohl durch Einwirkung von Benzylidenanilin auf salzsaures Anilin, als auch von Benzaldehyd auf Anilin und salzsaures Anilin, Diamidotriphenylmethan gebildet wird.

Es ist dies der gleiche Körper, welchen Böttinger[1]) aus Benzalchlorid und Anilin mit Zinkstaub und O. Fischer[2]) aus Benzaldehyd und salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin mit Chlorzink gewonnen haben. Letztgenannter Forscher hat das Diamidotriphenylmethan in geringer Menge auch durch Einwirkung von Benzylidenanilin auf Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink und Kochen des Produkts mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.[3]) Fischer giebt für diese Reaction die Gleichungen:

$$2C_6H_5CH:NC_6H_5 + C_6H_5.CHO = H_2O + C_6H_5.CH(C_6H_4N:CH.C_6H_5)_2;$$

$$C_6H_5.CH(C_6H_4N:CH.C_6H_5)_2 + 2H_2O = C_6H_5.CH(C_6H_4NH_2)_2 + 2C_6H_5.CHO.$$

Bei den oben von mir beschriebenen Versuchen hat sich das Diamidotriphenylmethan aus Benzylidenanilin und salzsaurem Anilin gebildet[4]):

$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5.CH\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}.$$

Den Vorgang hierbei kann man etwa so erklären, dass sich zunächst Anilin an das Benzylidenanilin anlagert, worauf das so gebildete Diimid:

$$C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5 + H_2N.C_6H_5 = C_6H_5.CH\begin{matrix}HN.C_6H_5\\HN.C_6H_5\end{matrix},$$

---

[1]) Ber. **11**, 276 u. 840; **12**, 975.

[2]) Das. **12**, 1693; **13**, 665; **15**, 676. — Ann. Chem. **206**, 147.

[3]) Das. **206**, 146, 147 u. 148.

[4]) Wie ich nachträglich fand, sind die Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning im Besitze eines Patentes (D. P. 23784. Ber. **16**, 2539), welches die Gewinnung von Nitroleukobasen des Triphenylmethans zum Gegenstande hat. Die von mir angegebene Methode zur Darstellung von Diamidotriphenylmethan ist zwar den dort gemachten Angaben nicht ganz analog, die Reactionen beruhen jedoch offenbar auf der gleichen Grundlage.

unter dem Einfluss der anwesenden Salzsäure in die isomere basischere Diamidoverbindung $C_6H_5.CH\langle{}^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2}$ übergeht[1]), oder aber es findet eine Metamorphose statt, welche der Umlagerung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol entspricht:

$$C_6H_5CH\langle{}^{\overbrace{HN.C_6H_5}^{a}}_{HN.C_6H_5} + \overbrace{C_6H_5NH_2}^{b} = C_6H_5.CH\langle{}^{\overbrace{C_6H_4NH_2}^{b}}_{C_6H_4NH_2} + \overbrace{H_2N.C_6H_5}^{a}.$$

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung des Diamidotriphenylmethans publicirte Mazzara[2]), bald nachdem ich die obigen Versuche abgeschlossen hatte. Es besteht darin, dass Benzaldehyd mit Anilin und einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure erhitzt wird.

O. Fischer bekam aus Benzaldehyd und salzsaurem, resp. schwefelsaurem Anilin mit Chlorzink 80% der theoretischen Ausbeute an rohem Diamidotriphenylmethan.

Ich habe nach dem von mir mitgetheilten Verfahren aus 40 Grm. Benzylidenanilin und 28,6 Grm. salzsaurem Anilin 36 Grm., andererseits aus 10 Grm. Benzaldehyd, 10 Grm. Anilin und 14 Grm. salzsaurem Anilin, 15 Grm. rohe, jedoch von Harzen befreite Diamidobase erhalten, dies sind zwischen 50% und 60% der theoretisch möglichen Menge. Allein es muss bemerkt werden, dass das Ergebniss an reiner krystallisirter Verbindung bedeutend niedriger ausgefallen ist, obgleich ich obiges Rohprodukt nach Erfahrungen, die ich an einer homologen Base (s. weiter unten) machte, für schon ziemlich reines Diamidotriphenylmethan halte.

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Orthotoluidin und salzsaures Orthotoluidin.

Böttinger[3]) machte vor mehreren Jahren eine kurze Angabe, dass durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Ortho-

[1]) Vergl. Böttinger, Ber. 12, 979.
[2]) Ber. 18. Ref. 334.
[3]) Das. 11, 842.

toluidin eine Base entstehe, welche einen blauen Farbstoff zu liefern vermag. Voraussichtlich musste dieselbe Base auch aus Bittermandelöl mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin zu erhalten sein.

Ich erhitzte gleiche Mol. Benzaldehyd, freies und salzsaures o-Toluidin unter Verschluss 8 Stunden auf 110°—120°. Der Röhreninhalt bestand aus einem rothen, in dünnen Schichten jedoch auch grünblau gefärbten Glas. Bei der Verarbeitung dieser Masse verfuhr ich ähnlich, wie früher bei der Darstellung des Diamidotriphenylmethans. Die dunkelrothe Lösung der Masse in warmer verdünnter Schwefelsäure wurde von noch vorhandenem Benzaldehyd mit Wasserdampf befreit, alsdann mit Natronlauge übersättigt, wobei eine graublaue, sich zusammenballende Substanz niederfiel, und dann alles noch intakte o-Toluidin mit Dampf abdestillirt. Im Kolben hinterblieb ein dickes, beim Erkalten zu einem grünlichbraunen, spröden Harz erstarrendes Oel. Dieses Harz habe ich in verdünnter, wenig überschüssiger Schwefelsäure gelöst und viel Wasser zugesetzt, worauf sich geringe Mengen dunkler, graugrüner Flocken ausschieden. Beim Eingiessen des Filtrats in Ammoniak fiel die Base nunmehr in weissen Flocken, welche filtrirt und ausgewaschen wurden.

Auf dem Wasserbade schmolz diese Base zu einer schwach lila gefärbten Masse zusammen, welche ich im Wasserstoffstrome bei ca. 110°—120° vollständig trocknete. Sie bildete nach dem Erkalten ein sprödes, braunes Glas.

Die Ausbeute an solcher Substanz betrug etwa 60% der theoretisch möglichen Menge von diamidirtem Ditolylphenylmethan. Beispielsweise erhielt ich aus 20 Grm. Benzaldehyd, 20 Grm. o-Toluidin und 27 Grm. salzsaurem o-Toluidin, 34 Grm. derartige Substanz, statt berechneter 57 Grm.

Behandelt man diesen Körper mit Chloranil in alkoholischer Lösung, so entsteht ein blauvioletter Farbstoff, welcher entschieden mehr zum Blauen neigt, wie der Farbkörper aus Diamidotriphenylmethan. Uebrigens färbt die Rohbase auch allein den Alkohol schwach blauviolett, was wohl auf

spurenweiser Oxydation beruht. Die Färbung verschwindet sofort auf Zusatz von Schwefelammonium.

Ich habe eine kleinere Quantität der mit Ammoniak gefällten Base besonders sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Nach der Elementaranalyse dieses Präparats ist dasselbe das erwartete Diamidodi-o-tolylphenylmethan:

$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ -C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . \\ C_6H_3 . CH_3 . NH_2 \end{cases}$$

0,1862 Grm. Substanz ergaben 0,5692 Grm. CO_2 u. 0,1205 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C	83,44	83,35
H	7,28	7,19

Das Diamidodi-o-tolylphenylmethan zeigt nur sehr geringe Neigung zur Krystallisation. Ich erhitzte einige Gramm der fein pulverisirten Base längere Zeit mit viel trocknem Ligroïn, dem etwas Aether zugesetzt war. In diesem Gemisch ist die Base nur spärlich löslich. Das Filtrat (von ungelöster Base) brachte ich in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator. Beim Eindunsten der Lösung schied sich ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver ab, welches an der Luft bald blau wurde.

Analyse:

0,1792 Grm. Substanz lieferten 0,5456 Grm. CO_2 u. 0,1208 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C	83,44	83,04
H	7,28	7,48

Dieses krystallinische Diamidodi-o-tolylphenylmethan sintert noch unter 100° zu einer klebrigen Masse zusammen, welche beim Erkalten spröde wird. Einen bestimmten Schmelzpunkt vermag ich nicht anzugeben.

Die Diamidobase löst sich nicht in Wasser, wenig in Ligroïn und Aether, aber leicht schon in der Kälte in Alkohol und Benzol. — Von den gebräuchlichen verdünnten Mineralsäuren wird sie leicht aufgenommen.

Platindoppelsalz $(C_{21}H_{23}N_2Cl)_2 + PtCl_4$.

Versetzt man die Lösung des Diamidodi-o-tolylphenylmethans in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so entsteht ein flockiger, grünlichweisser Niederschlag. Bei Anwendung heisser und stark salzsaurer Lösungen erhielt ich eine krystallinische, pulvrige Ausscheidung. An der Luft färbt sich die Platinverbindung rasch dunkelgrün. Diese Veränderlichkeit des Doppelsalzes und namentlich seine ganz bedeutende Hygroskopicität beeinflussten die Analyse. Doch lassen die Resultate mit Präparaten verschiedener Darstellung kaum einen Zweifel darüber, dass dem Salz die Formel $(C_{21}H_{23}N_2Cl)_2 + PtCl_4$ zukommt.

I. 0,1252 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen 0,0242 Grm. Platin.

II. 0,2696 Grm. Substanz, bei 100°—110° getrocknet, ergaben 0,0493 Grm. Platin.

III. 0,2563 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0464 Grm. Platin.

IV. 0,3113 Grm. Substanz, bei ca. 120° getrocknet, lieferten 0,0581 Grm. Platin.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Pt	19,17	19,33	18,29	18,10	18,66

Das Platindoppelsalz löst sich kaum in Wasser, nur wenig in Aether, dagegen ziemlich leicht in Alkohol.

In Anbetracht seiner wenig erquicklichen Eigenschaften habe ich dieses Diamidodi-o-tolylphenylmethan seither nicht näher untersucht; es dürfte von Interesse sein, die Tetramethylverbindung desselben kennen zu lernen. — O. Fischer hat nämlich aus Benzaldehyd mit Dimethyl-o-toluidin eine Verbindung dargestellt, welche als Tetramethyldiamidodi-o-tolylphenylmethan anzusprechen ist und hat constatirt, dass dieselbe sich nicht wie das Leukohydroderivat einer Farbbase verhält.[1]) Liesse sich nun durch geeignete Methylirung meines Diamidodi-o-tolylphenylmethans Fischers tetramethylirte Base darstellen, welche durch gelinde Oxydation

[1]) Ber. 13, 807.

keinen Farbstoff liefert, so hätten wir hier eine interessante Ausnahme von den seitherigen Erfahrungen, dass mit dem Eintritt von Alkylen in die Amidogruppen von Leukobasen der Rosanilinreihe der farbstoffbildende Charakter erhöht wird. Erhielte man dagegen ein Tetramethyldiamidodi-o-tolylphenylmethan, das einen Farbstoff liefert, so läge eine Isomerie vor, welche zeigte, dass beim Eintritt aldehydischer Molekularreste für Wasserstoff in den Kern aromatischer Basen nicht die Parastellung allein in Betracht komme, sondern, dass der Ort der Reaction (nicht anders als bei dem Eintritt anderer Gruppen) sich auch nach den bereits vorhandenen Atomcomplexen richtet.

Dass übrigens wenigstens der Benzaldehyd auf den Kernwasserstoff aromatischer Amine selbst dann einzuwirken vermag, wenn der Paraort zur Amidogruppe durch ein Alkoholradical eingenommen wird, geht unzweifelhaft aus folgenden Versuchen hervor.

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Paratoluidin und salzsaures Paratoluidin.

Benzaldehyd, Paratoluidin und salzsaures Paratoluidin wurden zu gleichen Mol. unter Verschluss oder auch im offenen Kolben etwa 8 Stunden auf 110°—120° erhitzt. An den Wandungen der Röhren hatten sich Wassertropfen angesetzt. Das Reactionsprodukt selbst war im grossen Ganzen von gelblicher Farbe und anscheinend von krystallinischem Gefüge, stellenweise mehr bräunlich und glasartig.

Ich versetzte das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure und destillirte mit Wasserdämpfen das vorhandene Bittermandelöl ab. In der Hitze blieb nur wenig harzige Substanz ungelöst. Beim Erkalten trübte sich die Lösung stark, und bald darauf sammelte sich am Boden des Gefässes ein braunes, dickflüssiges, fadenziehendes Oel an. Nach mehrstündigem Stehen klärte sich die überstehende, gelbe, emulsionsartige Flüssigkeit und wurde abgegossen. Wasserzusatz vervollständigte eventuell die Oelausfällung; jedoch schieden sich hierbei zuweilen nur noch geringe Mengen eines festen,

gelben Körpers aus. Das klare Filtrat zeigte eine dem Uranglas ähnliche Färbung; ich versetzte es mit überschüssiger Natronlauge, welche eine gelbe, milchige Ausscheidung erzeugte. Beim Abdestilliren des freigewordenen p-Toluidins vereinigte sich der nichtflüchtige Rückstand grösstentheils zu compakteren Partien und stellte schliesslich eine bräunliche, krystallinische, dichte Substanz vor. Die durch mehrfaches Kneten unter heissem Wasser von Natronlauge befreite Substanz erhitzte ich bis zum Schmelzen. Unter Blasenwerfen entwichen Wasserdämpfe, später trat ruhiger Fluss ein. Bei ruhigem Erkalten erstarrte die Schmelze zu einem braunen Glas, wenn umgerührt wurde, zu einer braungelben, krystallinischen Masse.

Behufs weiterer Reinigung löste ich das Präparat in heissem Benzol und vermischte die rothbraune Lösung mit Ligroïn. Sie setzte beim Erkalten Gruppen von concentrisch geordneten, gelblichen Nädelchen ab. Schon einmaliges weiteres Umkrystallisiren lieferte vollkommen weisse, sternförmig gruppirte, glänzende, kleine Prismen. Ihren Schmelzpunkt fand ich zu 185°—186°.

Was anzunehmen war, dass hier ein Diamidodi-p-tolylphenylmethan vorliege, bestätigte auch die Analyse.

0,2520 Grm. eines aus Benzol krystallisirten, zunächst oberflächlich an der Luft, dann kurze Zeit im Exsiccator getrockneten Präparats gaben 0,7806 Grm. CO_2 und 0,1680 Grm. H_2O.

	Berechnet für $2C_{21}H_{22}N_2 + C_6H_6$:	Gefunden:
C	84,46	84,48
H	7,33	7,42

0,2003 Grm. des gleichen Präparats erhitzte ich bis zur Gewichtsconstanz auf 110°—120°. Die glänzenden Krystalle wurden matt und nahmen 0,0233 Grm. an Gewicht ab.

	Berechnet für $2C_{21}H_{22}N_2 + C_6H_6$:	Gefunden:
C_6H_6	11,44	11,63

Der Rückstand von 0,1770 Grm. lieferte bei der Elementaranalyse 0,5392 Grm. CO_2 und 0,1187 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C	83,44	83,11
H	7,28	7,45

Vorliegende Substanz besitzt also in der That die Zusammensetzung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans

$$2\,CH{<}\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_3\,.\,{}^{1}CH_3\,.\,{}^{4}NH_2\\ C_6H_3\,.\,{}^{1}CH_3\,.\,{}^{4}NH_2\end{matrix} + C_6H_6\,.$$

Aus 30 Grm. Benzaldehyd, 30 Grm. p-Toluidin und 40 Grm. salzsaurem p-Toluidin erhielt ich z. B. 19 Grm. Rohbase und aus dieser 9 Grm. reine krystallisirte Verbindung, also etwa 10% der theoretisch möglichen Menge. Die Mutterlauge der Krystalle, welche nicht weiter berücksichtigt wurde, enthielt, neben etwas krystallinischer Substanz, ein dickflüssiges, braunes Oel.

Zu später angeführten Versuchen habe ich in der Regel bei 120° getrocknetes, also krystallbenzolfreies Diamidodi-p-tolylphenylmethan angewandt. Ein derartiges Präparat konnte aus warmem Weingeist unschwer krystallisirt werden. Beim Erkalten der Lösung schieden sich zarte, farblose, glänzende Nädelchen ab, die sich flockig zusammenballten. Die lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° weder an Gewicht, noch war eine Abnahme des Glanzes zu bemerken.

Analyse:

0,1708 Grm. Subst. lieferten 0,5243 Grm. CO_2 u. 0,1161 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C	83,44	83,72
H	7,28	7,55

Die aus Weingeist krystallisirte Verbindung hatte genau denselben Schmelzpunkt wie das durch Erhitzen vom Krystallbenzol befreite Diamidodi-p-tolylphenylmethan.

Ich habe die Diamidobase in kleiner Menge sublimiren können, doch wies der um etwa 5° heruntergegangene Schmelzpunkt des aus zarten Nädelchen gebildeten flockigen Sublimats darauf hin, dass die Verflüchtigung nicht ganz ohne Zersetzung erfolgt war.

Bei einem Versuche, das Diamidodi-p-tolylphenylmethan zu destilliren, ging bei ungefähr 405°—411° eine röthlichgelbe, durchsichtige, zähe Flüssigkeit über, welche theils

sofort zu einem gelblichen, krystallinischen Körper erstarrte, theils sich in ein röthlich gelbes, stellenweise noch nach mehreren Tagen biegsames Glas verwandelte. Einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn genügte indessen, um wieder völlig weisses Präparat von normalem Schmelzpunkte zu erhalten. Beim Oeffnen des Siedekölbchens war ein ammoniakartiger Geruch zu bemerken. Das Diamidodi-p-tolylphenylmethan destillirt demnach unter nur geringer Zersetzung; sein corr. Siedepunkt liegt ungefähr bei 427°—433°.[1])

Eine Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer) ergab kein brauchbares Resultat. Ich erhitzte die Base in einer Stickstoffatmosphäre mittelst kochendem β-Dinaphtylamin (Siedetemperatur ca. 460°, erhielt aber ein viel zu grosses Gasvolumen, beziehungsweise eine viel zu kleine Dampfdichte, was offenbar auf Zersetzung hindeutet.[2])

Das Diamidodi-p-tolylphenylmethan ist in Wasser und Ligroïn nicht merklich, in Aether und warmem Alkohol mässig löslich; in warmem Benzol löst es sich ziemlich leicht und in Chloroform leicht.

Bemerkenswerth ist, dass das Diamidodi-p-tolylphenylmethan nur wenig Neigung zur Farbstoffbildung zeigt. Wird es in alkoholischer Lösung mit Chloranil erwärmt, so tritt zwar eine an Kobaltsolution erinnernde Färbung auf, die auf Zusatz von Schwefelammonium wieder verschwindet, indessen dürfte der farbige Körper wohl kaum die Bezeichnung Farbstoff verdienen.

Derivate des Diamidodi-p-tolylphenylmethans.

Salzsaures Diamidodi-p-tolylphenylmethan. $C_{21}H_{22}N_2.2HCl$.

Die Diamidobase wurde in warmer verdünnter Salzsäure gelöst und mit concentrirter Säure versetzt, worauf sich beim Stehen Gruppen von kleinen, schwach gelblich gefärbten Prismen ausschieden. Die exsiccatortrocknen Krystalle er-

[1]) Unter den genau gleichen Umständen siedete Schwefel bei 425°—426° anstatt bei 447,5°; die Correctur beträgt somit +21° bis 22°.

[2]) Vergl. hingegen C. Schall, Ber. 20, 1830.

fahren bei 100° noch keine Gewichtsabnahme. Ihr Chlorgehalt stimmte auf die Formel $C_{21}H_{22}N_2 . 2HCl$.

0,1346 Grm. Substanz lieferten 0,1031 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	18,93	18,94

Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich. Heisses Wasser scheint zersetzend einzuwirken, wenigstens nahm dasselbe im Gegensatz zu kaltem Wasser saure Reaction und das Salz eine mehr flockige Beschaffenheit an. In Aether ist die salzsaure Verbindung nicht merklich löslich, aber ziemlich leicht in warmem Alkohol. Sie wird von verdünnter, warmer Salzsäure leicht, von concentrirter nur wenig gelöst.

Platindoppelsalz des Diamidodi-p-tolylphenylmethans. $C_{21}H_{22}N_2, 2HCl + PtCl_4$.

Ich versetzte die warme salzsaure Lösung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans mit überschüssigem Platinchlorid. Es schied sich sofort etwas, beim Erkalten mehr eines gelben, krystallinischen Pulvers ab.

Der Platingehalt des bei 100° getrockneten Niederschlags entsprach dem der Formel: $C_{21}H_{22}N_2, 2HCl + PtCl_4$.

0,1111 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0303 Grm. Platin.

	Berechnet:	Gefunden:
Platin	27,29	27.27 %

Das Platindoppelsalz löst sich schwer in kaltem, spärlich in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol.

Schwefelsaures Diamidodi-p-tolylphenylmethan. $C_{21}H_{22}N_2 . H_2SO_4$.

Diamidodi-p-tolylphenylmethan wird von heisser verdünnter Schwefelsäure nur ziemlich schwer aufgenommen. Aus der erkaltenden Lösung krystallisiren schöne Nadeln, welche sich zu nahezu weissen Blättern an einander reihen.

0,5104 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,2901 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2 . H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	24,50	23,90 %

Gegen Wasser verhält sich das schwefelsaure Salz ähnlich der salzsauren Verbindung. In Aether löst es sich nicht, nur schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol.

Pikrinsaures Diamidodi-p-tolylphenylmethan. $C_{21}H_{22}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_6$.

Die Base und Pikrinsäure wurden in benzolischer Lösung vermischt. Die Lösung trübte sich und schied allmählich krystallinische Substanz aus, welche ich aus heissem Benzol umkrystallisirte. Das so erhaltene Pikrat bildet schwefelgelbe, glänzende, feine Nädelchen.

Die Pikrinsäurebestimmung fiel zwar etwas zu hoch aus, aber dennoch ist ein Zweifel über die Formel der Verbindung nicht möglich.

0,9917 Grm. des exsiccatortrocknen Pikrats verloren beim Erhitzen auf 110°—120° 0,1261 Grm. Benzol.

0,7321 Grm. des Rückstandes lieferten 0,3472 Grm. Ammoniumpikrat und 0,4176 Grm. freie Base.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_6$:	Gefunden:
C_6H_6	12,81	12,71

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden:
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	43,13	44,15
$C_{21}H_{22}N_2$	56,87	57,04

Das Pikrat wird von kaltem und heissem Wasser zersetzt. In Alkohol löst es sich schon in der Kälte leicht, ebenso in Aether, nur mässig leicht in heissem und wenig in kaltem Benzol.

Acetylverbindung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans. $C_{21}H_{18}(NH—CO . CH_3)_2$.

Ich versetzte Diamidodi-p-tolylphenylmethan mit überschüssigem Acetylchlorid, wobei von selbst Erwärmung eintrat. Die Mischung erhitzte ich einige Zeit unter Rückfluss auf dem Wasserbade, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachliess. Das erkaltete Reactionsprodukt bildete eine rothgefärbte, blasige, sonst einheitlich aussehende Masse. Sie

wurde zunächst mit Sodalösung, dann mit Wasser behandelt. Durch Krystallisation aus Alkohol können schöne, farblose, derbere Prismen erhalten werden. Ich beschleunigte die Krystallisation durch entsprechenden Zusatz von Wasser zu der heissen, alkoholischen Lösung und erhielt so kleine weisse Blättchen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 217°—218°.

0,1679 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Präparat lieferten 0,4760 Grm. CO_2 und 0,1035 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{25}H_{26}N_2O_2$:	Gefunden:
C	77,72	77,31
H	6,74	6,85

Das acetylirte Diamidodi-p-tolylphenylmethan ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich. Kalter Alkohol löst es ziemlich leicht, warmer leicht, Aether schwer.

Benzoylverbindung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans. $C_{21}H_{18}(NH—CO.C_6H_5)_2$.

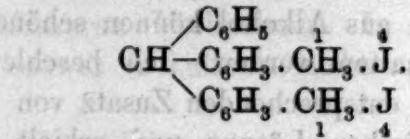
Diamidodi-p-tolylphenylmethan wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid bis 120° erhitzt, wo starke Salzsäureentwicklung eintrat. Das nach durchgeführter Reaction erhaltene gelbliche Oel habe ich behufs Wegnahme des unveränderten Chlorbenzoyls in der Kälte, dann unter Erwärmen mit Sodalösung extrahirt, wobei eine dichte, schwach gelbliche Substanz zurückblieb. Dieselbe ist durch Krystallisation aus Weingeist als ein Gewirr von kleinen Prismen erhalten worden. Nochmals aus Alkohol krystallisirt, schmolzen die ganz schwach gelblich gefärbten Krystalle constant bei 196°.

0,2001 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5992 Grm. CO_2 und 0,1086 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{35}H_{30}N_2O_2$:	Gefunden:
C	82,35	81,66
H	5,88	6,05

Die Benzoylverbindung löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, mässig leicht in heissem Alkohol und ebenso in Aether.

Dijoddi-p-tolylphenylmethan.



Ich löste Diamidodi-p-tolylphenylmethan in überschüssiger, heisser, verdünnter Schwefelsäure und schüttelte beim Erkalten um, damit sich das Sulfat fein vertheilt ausscheide. Alsdann wurde (ohne Kühlung) salpetrigsaures Natrium in wässeriger Lösung nach und nach bis zum geringen Ueberschuss zugesetzt, und die erhaltene klare, nahezu farblose Solution in viel überschüssige Jodwasserstoffsäure gegossen. Sofort bildete sich ein braunrother, flockiger Niederschlag, gleichzeitig trat Gasentwicklung ein. Nach mehrstündigem Stehen wurde erwärmt. Die braune, körnig zusammengeballte Reactionsmasse, welche reichlich Jod enthielt, behandelte ich mit unterschwefligsaurem Natrium und löste sie hierauf in heissem Alkohol. Beim Erkalten schied sich krystallinische Substanz aus, welche ich mehrfach umkrystallisirte. Die schwach bräunlichrothen, flachen, zuweilen spiessigen und concentrisch gruppirten Prismen schmolzen bei 167°—168°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigte, dass sich das Dijoddi-p-tolylphenylmethan gebildet hatte.

0,1385 Grm. Substanz lieferten 0,2448 Grm. CO_2 u. 0,0457 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}J_2$:	Gefunden:
C	48,09	48,23
H	3,44	3,67

Diese Jodverbindung charakterisirt sich durch erhebliche Beständigkeit; so wird sie z. B. beim Behandeln mit Alkohol und Natriumamalgam kaum angegriffen.

Das Dijoddi-p-tolylphenylmethan ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in warmem, wenig löslich in kaltem Alkohol, doch ziemlich leicht löslich in Aether.

Ich will nicht unterlassen anzuführen, dass die Darstellung der Jodverbindung keineswegs immer gleichmässig verlief, beziehungsweise, dass die Reinigung zuweilen grosse Schwierigkeiten machte.

Andere Bildungsweisen des Diamidodi-p-tolylphenylmethans.

War Diamidodi-p-tolylphenylmethan aus Benzaldehyd mit Paratoluidin und dessen Salzsäuresalz entstanden, so hatte es Interesse zu ermitteln, ob sich erstgenannte Base nicht auch nach den Methoden darstellen lasse, welche bisher zur Synthese anderer Amidoderivate des Triphenylmethans gedient haben.

Meine bezüglichen Versuche erstreckten sich auf das von Mazzara[1]) und besonders auch auf das von O. Fischer[2]) mitgetheilte Verfahren.

Im Sinne der Angaben Mazzara's erhitzte ich je 20 Grm. Benzaldehyd und 40 Grm. p-Toluidin mit 48 Grm. concentrirter Salzsäure etwa 6 Stunden lang am Rückflusskühler. Die heisse, rothbraune Lösung schied beim Verdünnen mit Wasser grosse Mengen eines gelben Körpers aus. Nach dem Erkalten vervollständigte ich durch weiteren Wasserzusatz die Ausfällung dieser anfangs flockigen, bei längerem Stehen verharzenden Substanz. Das gelbe Filtrat wurde in der früher, bei Darstellung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans mitgetheilten Weise verarbeitet. Man erhält wie dort (S. 256) schliesslich eine gelbbraune, krystallinische Masse, und bei der Krystallisation derselben aus Benzol-Ligroïn auch hier das bei 185°—186° schmelzende Condensationsprodukt des Benzaldehyds mit 2 Mol. Paratoluidin.

Die Ausbeuten an Diamidodi-p-tolylphenylmethan nach dieser Methode sind nicht beträchtlich verschieden von denjenigen bei der vorher angegebenen Darstellungsweise, doch habe ich Mazzara's Verfahren, da dasselbe bequemer und rascher zum Ziele führt, zur Darstellung einer relativ bedeutenden Menge des Amins benutzt.

In den Schlussbemerkungen seiner schönen Untersuchung „Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen“[3]) hebt

[1]) Ber. 18, Ref. 334.
[2]) Ann. Chem. 206, 147.
[3]) Ann. Chem. 206, 158.

O. Fischer als wahrscheinlich hervor, dass bei den zahlreichen von ihm angeführten Synthesen complicirt zusammengesetzter Basen die Amidogruppe zum verbindenden Kohlenstoffatom in die Parastellung trete. Fischer begründet seine Ansicht unter Anderem auch damit, dass falls die Parastellung der angewandten aromatischen Base besetzt ist, keine Condensation eintritt. — Diese Annahme schlösse die Möglichkeit einer Condensation von Benzaldehyd mit salzsaurem p-Toluidin durch Chlorzink aus. Ich habe den bezüglichen Versuch angestellt.

Gemäss der Vorschrift von Fischer zur Darstellung des Diamidotriphenylmethans, rieb ich 14 Grm. salzsaures Paratoluidin mit 13—14 Grm. Chlorzink innig zusammen und setzte auf dem Wasserbade nach und nach 16 Grm. Benzaldehyd hinzu. Ich vermischte dann die erstarrte, gelbliche Masse mit soviel Wasser, dass sich ein homogener Brei erhalten liess und erhitzte etwa 8 Stunden im Oelbade auf 110°—120°. Zu der Reactionsmasse — einer mit Oel untermischten braunen Lösung — wurde verdünnte Schwefelsäure gegeben, dann das unveränderte Bittermandelöl mit Wasserdämpfen abdestillirt und nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge ebenso das p-Toluidin entfernt. Im Rückstand hinterblieb ein etwas dunkelbraunes Oel, welches theilweise zu einer flockigen Substanz erstarrte.

Ich schüttelte mit Benzol aus und versetzte den zuerst eingeengten benzolischen Auszug mit Ligroïn. Beim weiteren Eindunsten krystallisirten aus glänzenden Nädelchen gebildete, kleine Warzen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn schmolz die farblose Substanz bei 185° bis 186°. Sie gab mit Chloranil in alkoholischer Lösung dieselbe röthlichbraune Färbung, welche ich beim Diamidodi-p-tolylphenylmethan beobachtet hatte und lieferte ferner bei der Destillation mit Zinkstaub einen brennend schmeckenden Körper, dessen Dampf heftig zum Niessen reizte und dessen schwefelsaure Lösung grün fluorescirte — ein Verhalten, welches ebenfalls das Diamidodi-p-tolylphenylmethan zeigt (siehe S. 266).

Ohne allen Zweifel entsteht somit das von mir

beschriebene Condensationsprodukt des p-Toluidins mit Bittermandelöl, obschon nur in sehr geringer Menge, auch beim Mitgebrauch von Chlorzink, nach der Fischer'schen Methode.

Zur Constitution des Diamidodi-p-tolylphenylmethans.

Ich brachte eine Mischung aus 5 Grm. Diamidodi-p-tolylphenylmethan mit 50 Grm. Zinkstaub in ein einseitig geschlossenes Glasrohr, setzte auf diese eine Schicht von 10—20 Grm. Zinkstaub, erhitzte zuerst den Zinkstaub und dann langsam fortschreitend die Mischung. Das braune, krystallinisch erstarrende Destillat wurde unter Wasser mit Dampf behandelt.

Zunächst ging rasch ein süsslich aromatisch riechendes Oel (a) über, später folgten feine, gelbliche Nädelchen (b).

Zu dem ölhaltigen Destillat (a) setzte ich Salzsäure, in welcher sich das Oel zum Theil löste. Die nicht aufgenommene Substanz (geringe Menge) wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, und die rückständige saure Lösung mit Natronlauge übersättigt, wobei milchige Trübung eintrat. Beim nunmehrigen Destilliren mit Dampf erhielt ich einen weissen, krystallinischen Körper, welcher sich schon durch Aussehen und Geruch als Paratoluidin erkennen liess. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 43°—44°, und seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure gab mit einem Tropfen Salpetersäure die für erwähntes Amin charakteristische, zunächst blaue, dann ins Braunrothe umschlagende Färbung.

Die Nädelchen des Destillats (b) wurden mit Aether ausgeschüttelt, und der krystallinisch erstarrende Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung aus heissem, stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Ich erhielt so gelbliche, verfilzte, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkte 131,5°.

Vorliegender Körper riecht schwach aromatisch, beim Erhitzen aber sehr intensiv, seine Dämpfe reizen zum Niessen und kratzen heftig im Schlunde. Auf die Zunge oder auch nur auf empfindliche Stellen der Haut gebracht, verursacht

er lebhaftes Brennen. Giesst man seine schwefelsaure Lösung in Wasser, so tritt schöne, blaugrüne Fluorescenz auf.

Diese Beobachtungen deuteten darauf hin, dass ein zur Acridinreihe gehöriger Körper entstanden war und die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung stimmte in der That auf ein Methylacridin: $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3 . CH_3$.

I. 0,1759 Grm. Substanz lieferten 0,5610 Grm. CO_2 und 0,0927 Grm. H_2O.

II. 0,1800 Grm. Substanz gaben 11,7 Ccm. N bei 21,5° und 729 Mm. Bstd.

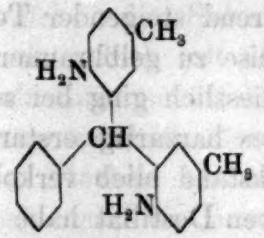
	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{14}H_{11}N$	I.	II.
C	87,05	86,98	—
H	5,70	5,85	—
N	7,25	—	7,07

Die schwefelsaure Lösung dieses Methylacridins fluorescirt mehr ins Grüne, als diejenige des gewöhnlichen Acridins. Auch die gelbe Lösung in Salzsäure besitzt grüne, doch nur schwache Fluorescenz. Kaliumbichromat erzeugt einen gelben Niederschlag. Beim Erwärmen mit Zinkstaub entfärbt sich die schwefelsaure Lösung, offenbar in Folge der Bildung von hydrirtem Methylacridin.

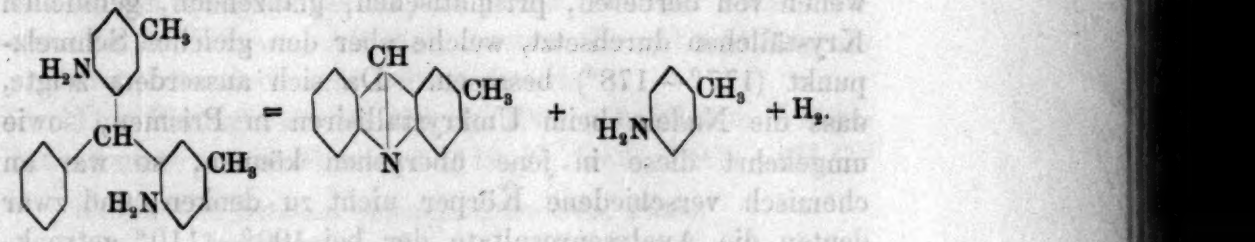
Heisses Wasser löst das Methylacridin nur wenig (mit blaugrüner Fluorescenz), Alkohol dagegen schon in der Kälte leicht, ebenso Aether und Benzol. In kaltem Ligroïn ist das Acridin nicht unerheblich, in heissem ziemlich reichlich löslich.

Berücksichtigt man die Ausgangsmaterialien bei der Darstellung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans (Bittermandelöl und Paratoluidin) und ferner den Uebergang dieser Base in ein Methylacridin, d. i. eine Substanz, in deren Molekül ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom (Kohlenstoffatom der aldehydischen Gruppe des Bittermandelöls) zweimal — beziehungsweise in zwei Benzolkernen — die Orthostellung zu einander einnehmen, so ergiebt sich für das Diamidodi-p-tolylphenylmethan — allerdings noch unter der Voraussetzung, dass es durch den symme-

trischen Eingriff von einem Molekül Benzaldehyd in zwei Moleküle Paratoluidin entstanden ist — mit vieler Wahrscheinlichkeit folgender Structurausdruck:



Die Spaltung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans bei der Destillation mit Zinkstaub wird alsdann durch folgende Gleichung dargestellt:



Ueber ein weiteres Produkt der Einwirkung von Benzaldehyd auf freies und salzsaures Paratoluidin.

Wie früher (S. 250) entwickelt wurde, nehme ich bei der Entstehung der Triphenylmethanderivate aus Benzaldehyd, Base und salzsaurer Base ein Diimid als Zwischenverbindung an. Um diese Annahme womöglich zu verificiren, habe ich auch andere Produkte der Reaction untersucht. Der Nachweis des vermutheten Diimids ist mir zwar nicht gelungen, doch will ich das Resultat der Versuche kurz erwähnen.

Auf S. 255 wurde mitgetheilt, dass nach Behandlung des Produktes aus Benzaldehyd, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampf sich namentlich beim Erkalten ein braunes, dickflüssiges Oel ausschied.

Das mit Säure extrahirte Oel wurde mit Natronlauge versetzt und eine Zeit lang gekocht. Beim Erkalten erstarrte das Oel zu einem olivengrünen, spröden Harze.

Dasselbe wurde abgewaschen und dann bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Ich unterwarf es nun der Destillation. Bei 200°—250° destillirte zunächst etwas gelbbraune Flüssigkeit, alsdann bei fortwährend steigender Temperatur ein braunes Oel, welches theilweise zu gelbbrauner, krystallinischer Substanz erstarrte; schliesslich ging bei sehr hoher Temperatur nur noch wenig eines harzartig erstarrenden Körpers über. Als Destillationsrückstand blieb verkohlte Substanz.

Aus dem mittleren Destillat habe ich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol dünne, lange, ganz schwach gelblich gefärbte, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 177°—178° erhalten.[1]) Dieselben waren zuweilen von derberen, prismatischen, glänzenden, gelblichen Kryställchen durchsetzt, welche aber den gleichen Schmelzpunkt (177°—178°) besassen. Da sich ausserdem zeigte, dass die Nadeln beim Umkrystallisiren in Prismen, sowie umgekehrt diese in jene übergehen können, so war an chemisch verschiedene Körper nicht zu denken, und zwar deuten die Analysenresultate der bei 100°—110° getrockneten Substanz auf die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2$:

I. 0,1856 Grm. ergaben 0,5780 Grm. CO_2 und 0,0916 Grm. H_2O.
II. 0,1945 Grm. ergaben 0,6045 Grm. CO_2 und 0,0962 Grm. H_2O.
III. 0,1782 Grm. ergaben 15,6 Ccm. N bei 20,2° und 730 Mm. Bstd.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	85,14	84,97	84,78	—
H	5,40	5,45	5,50	—
N	9,46	—	—	9,60

Der Körper $C_{21}H_{18}N_2$ löst sich nicht in Wasser. In

[1]) Das gelbe Harz, welches ich bei Darstellung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans nach Mazzara erhalten habe (s. oben), ist offenbar anderer Natur. Nachdem ich dasselbe gerade so, wie das ölige Nebenprodukt aus Benzaldehyd, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin behandelt hatte, hinterblieb ein braunes, sprödes Harz, welches bei der Destillation stechend riechende Gase und gelbe Nebel ausstiess, stark schäumte und grösstentheils verkohlte. Aus dem nur geringen Destillat habe ich Spuren einer krystallinischen Substanz erhalten, welche aber ganz andere Eigenschaften zeigte, wie der oben beschriebene Körper.

Aether und in heissem Alkohol ist er mässig löslich, nur schwer in kaltem Alkohol, dagegen leicht in Benzol.

Diese Substanz schien weder von Natronlauge, noch von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure angegriffen zu werden. Kocht man sie jedoch mit ziemlich concentrirter und überschüssiger Salzsäure, so erfolgt Lösung. Letztere setzte beim Erkalten massenhaft kleine, aus sehr feinen Nädelchen bestehende Flocken ab und gestand dadurch gelatineartig. Vermischt man die heisse saure Lösung mit Platinchlorid, so entsteht ein orangegelber Niederschlag. Ich habe noch eine Zeit lang erwärmt (um eventuell mit niedergerissenes salzsaures Salz an Platinchlorid zu binden) und so ein orangegelbes Krystallpulver erhalten. Diese Substanz ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn unlöslich oder doch sehr schwer löslich.

Der Platingehalt des bei ca. 100° getrockneten Präparats stimmte auf die Formel: $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4+2H_2O$?

0,1553 Grm. Substanz lieferten 0,0290 Grm. Platin.

	Berechnet:	Gefunden:
Platin	18,73	18,67

Gegen salpetrige Säure ist die Verbindung $C_{21}H_{16}N_2$ sehr beständig. Suspendirt man sie in verdünnter Schwefelsäure und setzt viel Natriumnitrit zu, so erfolgt selbst beim Erwärmen keine Einwirkung.

Möglicherweise übrigens ist vorliegende Substanz $C_{21}H_{16}N_2$ identisch mit der dem Lophin isomeren Verbindung, welche Kühn[1]) seinerzeit durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf Hydrobenzamid bei erhöhter Temperatur erhalten hat, doch habe ich ihr Studium noch viel zu wenig durchgeführt, um einen sichern Schluss ziehen zu können.

Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch von geeigneten aromatischen Basen mit deren salzsauren Salzen können Diamidoderivate des Triphenylmethans erhalten werden.

[1]) Ann. Chem. 122, 315.

Aus Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin entsteht beim mehrstündigen Erhitzen auf 110°—120° das schon gut bekannte Diamidotriphenylmethan. Die gleiche Verbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Benzylidenanilin auf salzsaures Anilin.

Benzaldehyd liefert mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin das Diamidodi-o-tolylphenylmethan,

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C_6H_5 \\ CH{-}C_6H_3 \,.\, \overset{1}{C}H_3 \,.\, \overset{2}{N}H_2 \,. \\ \quad\;\; C_6H_3 \,.\, \underset{1}{C}H_3 \,.\, \underset{2}{N}H_2 \end{array}$$

Aus saurer Lösung wird diese Base durch Ammoniak in weissen Flocken gefällt, welche nach dem Trocknen bei 110°—120° ein sprödes, braunes Glas bilden. Beim Verdunsten ihrer Lösung in Aether-Ligroïn scheidet sie sich als ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver ab, welches sich an der Luft bald blau färbt. Dasselbe sintert noch unter 100° zu einer klebrigen Masse zusammen, die beim Erkalten spröde wird. Durch Behandlung der Base in alkoholischer Lösung mit Chloranil entsteht ein blauvioletter Farbstoff. Ihr Platindoppelsalz erhielt ich als eine grünliche, pulverig krystallinische Ausscheidung, welche sich an der Luft rasch dunkler färbte.

2. Benzaldehyd lässt sich auf diese Weise auch mit Paraamidoverbindungen condensiren.

Durch Erhitzen des Aldehyds mit freiem und salzsaurem Paratoluidin gelangte ich zu einem Diamidodi-p-tolylphenylmethan

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C_6H_5 \\ CH{-}C_6H_3 \,.\, \overset{1}{C}H_3 \,.\, \overset{4}{N}H_2 \,. \\ \quad\;\; C_6H_3 \,.\, \underset{1}{C}H_3 \,.\, \underset{4}{N}H_2 \end{array}$$

Dasselbe krystallisirt aus Benzol-Ligroïn mit $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol in concentrisch gruppirten, farblosen, kleinen Prismen, welche beim Erhitzen auf 110°—120° alles Krystallbenzol verlieren. Schmelzpunkt 185°—186°. Aus Alkohol erhält man die Base in feinen Nädelchen. Sie destillirt unter geringer Zersetzung bei ungefähr 427°—433°. Zur Farbstoffbildung zeigt dieselbe keine bemerkenswerthe Neigung. — Das Diamidodi-p-tolylphenylmethan charakterisirt sich durch sein Chlorid, Sulfat

und Platindoppelsalz als ein zweisäuriges Amin; in benzolischer Lösung vereinigt es sich mit 1 Mol. Pikrinsäure und 1 Mol. Benzol. — Die Acetylverbindung

$$C_{21}H_{18}(NH—CO.CH_3)_2$$

bildet farblose Prismen oder weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 217°—218°; die Benzoylverbindung

$$C_{21}H_{18}(NH—CO.C_6H_5)_2$$

krystallisirt in schwach gelblich gefärbten kleinen Prismen, welche bei 196° schmelzen. — Durch Diazotirung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans und Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wurde das Dijoddi-p-tolylphenylmethan

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C_6H_5 \\ \quad\;\; \diagup \qquad\qquad\quad \overset{1}{} \quad \overset{4}{} \\ CH—C_6H_3.CH_3.J \\ \quad\;\; \diagdown \qquad\qquad\quad \underset{1}{} \quad \underset{4}{} \\ \quad\;\; C_6H_3.CH_3.J \end{array}$$

dargestellt. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in schwach bräunlichrothen Prismen vom Schmelzpunkte 167°—168°. Natriumamalgam und Alkohol wirken auf dasselbe kaum ein.

3. Das Diamidodi-p-tolylphenylmethan entsteht auch nach Methoden, welche zur Darstellung anderer basischer Derivate des Triphenylmethans dienen.

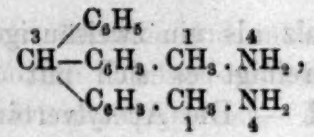
Dasselbe ist durch Erhitzen von Benzaldehyd und p-Toluidin mit überschüssiger rauchender Salzsäure erhalten worden (Mazzara's Methode) und bildet sich in geringer Menge auch nach dem Verfahren von O. Fischer durch Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemenge von salzsaurem p-Toluidin und Chlorzink.

Mithin ist es für die Synthese von amidirten Derivaten des Triphenylmethans aus aromatischen Basen und Bittermandelöl keines unbedingt nothwendig, dass solche Basen den „Paraort" zu ihrer Amidogruppe noch frei haben.[1])

4. Diamidodi-p-tolylphenylmethan wird durch Destillation über Zinkstaub in Paratoluidin und ein Methylacridin gespalten.

Diese Thatsache macht für das Diamidodi-p-tolylphenylmethan folgende Constitution:

[1]) Vergl. auch Claisen's unlängst, Ann. Chem. 237, 272, erschienene Abhandlung: „Ueber die Condensationen der Aldehyde mit Phenolen und aromatischen Aminen".



wahrscheinlich und beweist unmittelbar den Zusammenhang zwischen Triphenylmethan und Acridin.

5. Schliesslich habe ich auf eine Verbindung $C_{21}H_{16}N_2$ hingewiesen, welche sich aus den Nebenprodukten von der Darstellung des Diamidodi-p-tolylphenylmethans aus Benzaldehyd, freiem und salzsaurem p-Toluidin abscheiden lässt.

Dieselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen, langen, nahezu farblosen Nadeln oder auch in kleinen Prismen (F. P. 177°—178°), ist schwer löslich in Salzsäure und bildet ein orangegelbes, krystallinisches Platindoppelsalz $(C_{21}H_{16}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$? Gegen salpetrige Säure ist sie sehr beständig.

Universität Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Merz.

Chemisch-physiologische Studien über Algen;

von

O. Loew und Th. Bokorny.

Die Algen haben in chemischer Beziehung noch wenig Beachtung gefunden, obgleich sie aus mehreren Gründen sich zur Lösung mancher physiologisch-chemischen Fragen vorzüglich eignen. Besonders verdienen die Zygnemaceen (Gattungen Spirogyra und Zygnema) in dieser Beziehung Berücksichtigung.

Chemische Zusammensetzung der Algen. Der Wassergehalt der oberflächlich mit Fliesspapier abgetrockneten Algenfäden schwankt von 85%—90%. Bei 100° getrocknet enthalten sie gewöhnlich 6%—9% Fett, 28% bis 32% Eiweissstoff und 60%—66% Cellulose und Stärkemehl

in der Trockensubstanz. Der grössere Theil des Fettes gehört dem Chlorophyllband an, ist aber unter gewöhnlichen Umständen nicht in Tropfen sichtbar, ebenso wenig wie das im farblosen Protoplasma enthaltene, welches mit Ueberosmiumsäure leicht mikrochemisch nachweisbar ist und vorzugsweise aus Lecithin[1]) bestehen dürfte. In der That giebt der Aetherextract der getrockneten und zerriebenen Algenfäden nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron Reactionen auf Phosphorsäure, sowie beim Kochen mit Kalilauge den charakteristischen Trimethylamingeruch.

Wenn man den Alkohol-Aether-Extract mit alkoholischem Kali einige Zeit erwärmt und die eingeengte Flüssigkeit mit Ligroïn extrahirt, so hinterlässt dieses nach dem Verdunsten feine, glänzende, sternförmig vereinigte Nadeln, welche sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether lösen und mit Schwefelsäure angerührt beim Schütteln mit Chloroform einen Farbenübergang von roth zu blau und grün zeigen. Es ist also auch Cholesterin in den Spirogyren enthalten.

Der Stärkmehlgehalt schwankt zwischen sehr weiten Grenzen und kann sich bis zu pathologischen Verhältnissen steigern, z. B. wenn niedere Temperatur mit grosser Helligkeit zusammenfällt. Es wird dann der Verbrauch bedeutend vermindert, die Energie der Assimilationsthätigkeit aber in weit geringerem Masse herabgesetzt, was eine beträchtliche Anhäufung von Stärke zur Folge hat.[2]) Eine Abnahme des Stärkmehlgehaltes lässt sich während des Copulationsactes beobachten, wobei vorübergehend Glycose gebildet wird, welche sonst sehr selten, z. B. bei langsamem Absterben, in deutlich nachweisbaren Mengen sich anhäuft.

Der vorhandene Pflanzenschleim gehört der Mem-

---

[1]) Manche Algen, wie Sphäroplea anulina, enthalten ausserordentlich geringe Mengen davon, in anderen (Vaucheria) sind relativ grosse Mengen enthalten.

[2]) Bei der mit Spirogyra nahe verwandten Zygnema ist das Resultat unter diesen Umständen eine Anhäufung von Fett, das in zahlreichen Tropfen sichtbar wird.

bran (Gallertscheide) an, während der (eisenbläuende) Gerbstoff lediglich dem Inhalt angehört; und zwar enthalten Chlorophyllband, Zellkern und farbloses wandständiges Protoplasma oft sehr ungleiche Mengen davon, wie die verschieden intensive Reaction mit Eisenvitriol[1]) erkennen lässt. Bei Untersuchung einer Anzahl von Algenfäden, welche an derselben Stelle vegetirt hatten, stösst man bei den verschiedenen Fäden gewöhnlich auf nicht unbedeutende Unterschiede, nicht nur im Gehalt an Gerbstoff, sondern auch im Gehalt an Fett und Stärkmehl.[2]) Es mögen hier das verschiedene Alter, grösserer oder geringerer Luftzutritt, Individualität in der Protoplasmathätigkeit eine Rolle spielen.

Vergeblich prüften wir die Spirogyren auf das Vorhandensein von Xanthinkörpern, von Leucin und Asparagin. Dagegen lässt sich darin Bernsteinsäure nachweisen. Wenn man das eingedampfte, heiss bereitete, wässrige Extract mit verdünnter Schwefelsäure kocht, bis es dünnflüssig wird und der Pflanzenschleim in Zucker umgewandelt ist, dann wiederholt mit Aether ausschüttelt, so hinterlässt letzterer verzweigte Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 180° und das ganze Verhalten der Bernsteinsäure zeigen; sie entwickeln beim Erhitzen zum Husten reizende Dämpfe und geben in neutralisirter Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Die Menge der Bernsteinsäure beträgt ca. 0,4% der Trockensubstanz der Algen. Da die Bernsteinsäure zum Asparagin und dieses zum Eiweiss in naher Beziehung steht, so verdient ihr Vorkommen sicherlich Interesse.

Ernährung der Algen mit anorganischen Stoffen. — Was die Ernährungsverhältnisse anlangt, so erweist

[1]) Dieses Reagens auf Gerbstoff ist bei den Algen allen andern vorzuziehen. Man lässt die Algen in einer kalt hergestellten einprocentigen Eisenvitriollösung bei Luftzutritt 24 Stunden liegen.

[2]) Man findet zuweilen unter 30—40 Zellen eines Fadens, der starken Stärkemehlgehalt aufweist, eine einzige Zelle, die keine Spur Stärkemehl enthält, obwohl sie unverkennbar lebendig ist. Eine solche stärkemehlfreie Zelle sticht sehr gegen ihre stärkereichen Nachbarinnen ab. — Noch mag erwähnt werden, dass es gewöhnlich die stärkmehlreichsten Fäden sind, welche zum Copulationsact schreiten.

sich Salpetersänre bei Zygnemaceen als günstigere Stickstoffquelle, als das Ammoniak. Doch darf aus diesem Verhalten der Zygnemaceen keineswegs ein Schluss auf die Algen im Allgemeinen gezogen werden; denn es giebt manche Algen, welche bei Gegenwart von Ammoniaksalzen vortrefflich gedeihen, wie das Vorkommen einzelliger Algen auf Mistjauchen und in Urinplätzen beweist.

Für Spirogyren[1]) sind Ammoniaksalze selbst bei grosser Verdünnung direct schädlich; die Pflanzen sterben nach einiger Zeit ab, wenn dem Culturwasser 1 pro mille Salmiak zugesetzt wird, während bei Controlversuchen ohne diesen Zusatz oder unter Zusatz von Natriumnitrat statt Ammonsalzen die Algen am Leben bleiben.

Auffallenderweise erwies sich Kalisalpeter dem Gedeihen weniger günstig, denn Natronsalpeter, als von beiden je 1 pro mille dem Culturwasser zugesetzt wurden. Bei Kalisalpeter hatte sich nach 4 Wochen ein Theil der Fäden zu lockeren Massen geballt, und erwies sich durch Turgorverlust, Contraction des Protoplasmas und Losreissung der Chlorophyllspirale von der Wandung als abgestorben. Spaltpilze und Infusorien hatten sich hier in sehr bedeutender Menge eingestellt. Die wenigen noch lebenden Fäden zeigten so enorme Stärkmehlmassen im Chlorophyllband angehäuft dass dieser pathologische Zustand als Todesursache angesehen werden konnte.[2]) — In dem mit Natronsalpeter versetzten Wasser waren noch alle Fäden am Leben; es war reichlich Stärkmehl gebildet worden, aber keineswegs in jenem pathologischen Grade. Die mikrochemischen Reactionen der lebenden Fäden bei Zufuhr von Kalisalpeter ergaben auffallenderweise weit weniger Fett und Gerbstoff als bei den in Natronsalpeterlösung gewachsenen Algen. Es wäre von Interesse, auch bei anderen Pflanzen nach solchen

[1]) Die folgenden Versuche sind meistens mit Spirogyra nitida und Sp. orthospira angestellt.

[2]) Bei diesen Culturversuchen wurde eine etwa 0,02 Grm. Trockensubstanz entsprechende Menge Algenfäden in einem Liter Culturwasser im zerstreuten Tageslicht wachsen gelassen.

Unterschieden zu suchen, um zu sehen, ob dieser Erscheinung ein allgemeines Gesetz zu Grunde liegt.

Auf den ersten Anblick könnte man schliessen, dass Natronsalze bei den Algen eine wichtigere Rolle spielen als Kalisalze, wie in der That von Einigen schon vermuthet wurde.[1]) Indessen der wahre Verhalt ist wohl der, dass die Algen mit der in jedem Wasser vorhandenen Minimalmenge von Kali auskommen und ein Zusatz von 1 pro mille Kalisalpeter schon ein Zuviel ist, indem gewisse Functionen krankhaft gesteigert werden.

Die übermässige Stärkmehlbildung wird bei Abwesenheit von salpetersauren Verbindungen durch andere Kalisalze wie z. B. Chlorkalium oder Monokaliumphosphat (1 pro mille) keineswegs herbeigeführt; es gehört dazu offenbar unter anderm auch eine gleichzeitige Beförderung der Eiweissbildung durch eine Stickstoffquelle. Bei alleinigem Zusatz von 1 pro mille Monokaliumphosphat zu Quellwasser findet die Zunahme eingesetzter Algen an Masse nicht rascher statt, als in blossem Wasser; die Theilung der Zellen scheint langsamer vor sich zu gehen als in dem mit Kali- oder Natronsalpeter versetzten Wasser, denn die Zellen werden in Phosphatlösung fast doppelt so lang als in der Salpeterlösung.[2])

Dass es auch sehr viel auf die Form ankommt, in welcher ein Element der Pflanze dargeboten wird, ist besonders aus den schönen Versuchen Nobbe's zur Genüge bekannt.

---

[1]) In Mayers Lehrb. d. Agriculturchemie (II. Aufl.) heisst es p. 259: „Es sind sowohl im Leipziger agriculturchemischen Laboratorium von Knop als auch hier in Heidelberg Versuche über die Ernährung der Algen unternommen worden, die, soweit sie jetzt gediehen sind, eine besonders günstige Wirkung für die Natronsalze anzudeuten scheinen." Wir konnten jedoch in der Literatur nichts Näheres über jene Versuche auffinden.

[2]) Ein Zusatz von 0,1 pro mille Magnesiumsulfat zum Culturwasser oder den eben erwähnten Nährlösungen hatte keine erhebliche Mehrbildung von Substanz im Gefolge, entgegen der Erwartung; denn das angewandte Wasser war sehr arm an zur Eiweissbildung nöthigen Sulfaten.

Schwefelsaures und phosphorsaures Kali[1]) erwiesen sich als ungünstige Formen für die Buchweizenpflanze, da die Stärkevertheilung eine pathologische ist und die protoplasmatische Grundlage des Chlorophyllkörpers von der übermässig producirten Stärke mehr oder weniger verdrängt wird. „Es ist, als ob ein Uebermass Stärke producirt würde, deren Abfluss und Verbrauch sich ein entschiedenes Hinderniss entgegenstellt, die daher in den Blättern angehäuft wird." Auch die Buchweizenpflanze lagert nach Nobbe's Versuchen bei Zufuhr von Kalisalpeter mehr Stärke ab als bei Zufuhr von Chlorkalium.

Ernährung der Algen mit organischen Stoffen. — Schon vor mehreren Jahren versuchten wir Vaucheria und Spirogyra mit Pepton, Asparaginsäure oder Glycerin zu ernähren; um die Assimilationsthätigkeit für Kohlensäure hierbei auszuschliessen, wurden die Versuche im Dunklen angestellt. Jedoch stellten sich bei allen diesen Versuchen sehr bald eine grosse Menge von Spaltpilzen ein, welche durch ihre intensive Thätigkeit die Algen schädigten und nach mehreren Wochen zum Absterben brachten, entweder durch Säurebildung aus diesen Nährstoffen (aus Glycerin) oder durch Ammoniakabspaltung (aus Pepton und Asparaginsäure).

Nun versetzten wir eine Portion Algen in 1 pro mille Lösung von Asparaginsäure unter Zusatz einer Spur von Magnesiumsulfat, Monokaliumphosphat und Eisenphosphat, brachten sie ins Dunkle und erneuerten jeden zweiten Tag die Nährlösung vollständig (d. h. die Algen wurden herausgenommen, abgewaschen und in frische Nährlösung gesetzt). Bei dieser Behandlung blieben sie vollständig gesund, obwohl sie gar keinen Stärkemehlvorrath mehr besassen, während sie unter gewöhnlichen Umständen nach Aufzehrung ihres Stärkevorraths dem Hungertod verfallen. In diesem Falle ist der ernährende Einfluss der Asparaginsäure evident. Die

[1]) Das phosphorsaure Kali ist bekanntlich bei niederen Pilzen gerade die günstigste Form — vielleicht deshalb, weil hier die Function der Stärkebildung wegfällt.

Zellen erlangten eine Breite von 48 Mikromillimeter und eine Länge von 220 Mikromillimeter, während sie ohne Asparaginsäure 30 Mikromillim., resp. 150 Mikromillim. massen.

Neuerdings ist es Klebs gelungen, Zygnemen 6 Monate lang in 10procent. Rohrzuckerlösung im Dunklen lebendig zu erhalten.[1]) Hier wurde offenbar durch die bedeutende Concentration der Zuckerlösung die Spaltpilzentwicklung erschwert.

Einiges Interesse schienen uns Versuche mit Hexamethylenamin[2]) zu gewähren. Wir fanden, dass bei Gegenwart von 0,1% dieser Base die Algen im Dunklen länger am Leben blieben und kräftiger aussahen als bei einem Controlversuch ohne diese Substanz. Doch allmählich trat Granulation und Absterben ein.

Lässt man organische Materien bei Zutritt von Licht mit Algen in Berührung, so gedeihen letztere viel besser. Die Vermehrung der Algen ist eine ganz beträchtliche, wenn dem Culturwasser 0,1% Asparaginsäure zugesetzt wird, und dabei sind die Algen in ausserordentlich kräftigem Zustande, von schönem Aussehen. Auch in Lösung von 0,1% Bernsteinsäure leben die Algen ohne Störung fort, jedoch ohne beträchtliche Vermehrung zu zeigen; nur die Stärkekörner machen sich durch bedeutende Grösse bemerklich. In Aepfelsäure oder Cumalinsäure von derselben Concentration sterben die Algen schon nach etwa 24 Stunden, was mit dem stärker sauren Charakter dieser Säuren zusammenhängt.[3]) Bei zehnmal stärkerer Verdünnung werden indess auch diese Säuren ertragen.

Ebenso nimmt der schädliche Einfluss zu, wenn in einer Substanz durch Eintritt stickstoffhaltiger Gruppen die Alka-

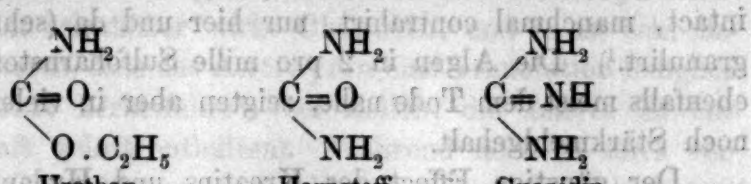
---

[1]) Ber. d. d. bot. Ges. 5, 186.

[2]) Diese Bezeichnung ist entschieden unrichtig. Die Base ist kein Hexamethylenderivat, sie spaltet sich leicht wieder in Formaldehyd und Ammoniak und schliesst sich den Hydramiden an; ein passender Name wäre daher etwa Bi-Formohydramid.

[3]) Bei Cumalinsäure kann auch deren leichte Einwirkung auf Amidogruppen (im Eiweiss) in Betracht kommen.

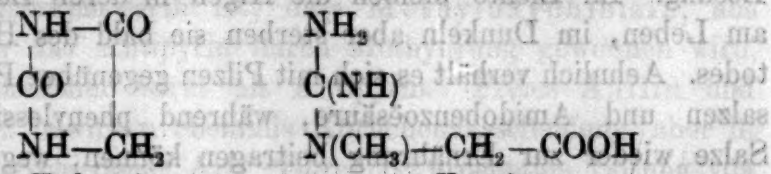
licität zunimmt. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung ein Vergleich von Urethan, Harnstoff und Guanidin:



Urethan Harnstoff Guanidin

Setzt man Algenfäden in 0,1 procentige Lösungen dieser Stoffe in Quellwasser[1]), so nehmen sie bei Urethan auch nach Wochen nicht den geringsten Schaden, bei Harnstoff kränkeln sie nach einigen Tagen, bei Guanidin aber sterben sie unter Granulationserscheinungen schon nach einigen Stunden ab.

Treten in die Moleküle des Harnstoffs oder Guanidins Säuregruppen ein, die den alkalischen Charakter abschwächen, so verschwindet auch wieder die schädliche Wirkung, wie Versuche mit Hydantoin und Kreatin ergaben:



Hydantoin Kreatin

Nach fünftägiger Einwirkung von 2 pro mille Lösungen von Kreatin, Hydantoin, Urethan, Leucin, Sulfoharnstoff und Harnstoff stellte sich ein sehr bemerkenswerther Unterschied in der Wirkung der einzelnen Stoffe heraus. Die in Kreatin- und Hydantoinlösung gewesenen Algen hatten bedeutend an Masse zugenommen, die in Urethan und Leucin erwiesen sich als vollkommen gesund, waren aber nicht so gewachsen, während die in Harnstoff- und Sulfoharnstofflösung gewesenen Algen keine Massenzunahme zeigten und folgenden mikroskopischen Befund ergaben: bei Harnstoff waren die Fäden meist dem Tode nahe; die Chlorophyll-

[1]) Wenn es bei manchen Versuchen unumgänglich nöthig wird, destillirtes Wasser zu nehmen, so ist dieses aus Glasgefässen zu destilliren, da minimale Spuren von Metallen schädlich wirken, wie Nägeli fand.

bänder waren stärkeleer, ohne Zacken und zusammengeschrumpft, öfters zerrissen; das farblose Plasma war meist intact, manchmal contrahirt, nur hier und da (sehr selten) granulirt.[1]) Die Algen in 2 pro mille Sulfoharnstoff waren ebenfalls meist dem Tode nahe, zeigten aber in vielen Zellen noch Stärkmehlgehalt.

Der günstige Effect des Kreatins und Hydantoins ist ohne Zweifel der im labilen Zustande darin enthaltenen CH_2-Gruppe zuzuschreiben. Die geringere Ernährungsfähigkeit von Urethan und Leucin hängt mit der schwierigeren Abspaltung der CH_2-Gruppe aus diesen Stoffen zusammen. Während Guanidin, Harnstoff und Sulfoharnstoff wegen mangelnder CH_2-Gruppe nicht nur nicht ernähren sondern in Folge ihrer basischen Natur auch schädliche Wirkung äussern, können viele andere organische Stoffe von Algen oder Pilzen ertragen werden, ohne zur Ernährung zu dienen, z. B. pikrinsaures und nitranilsaures Kali in 0,05 procentiger Lösung. Im Lichte bleiben die Algen in deren Lösungen am Leben, im Dunkeln aber sterben sie bald des Hungertodes. Aehnlich verhält es sich mit Pilzen gegenüber Pyridinsalzen und Amidobenzoësäure, während phenylessigsaure Salze wieder zur Ernährung beitragen können, wegen der vorhandenen CH_2-Gruppe.[2])

Wirkung der Basen auf das Protoplasma der Algen. — Im Allgemeinen lässt sich aufstellen, dass die Basen und häufig auch die Salze derselben noch bei beträchtlicher Verdünnung Granulation im Protoplasma der Spirogyren herbeiführen.[3]) Die Intensität dieser Wirkung

[1]) Die schädliche Einwirkung kann also hier nicht oder nur zum kleinsten Theil auf Ammoniakabspaltung zurückgeführt werden.

[2]) Ohne Zweifel können auch solche Stoffe, welche unter Wasseraufnahme die CH_2-Gruppe zu bilden fähig sind, zur Ernährung beitragen. Hierüber, sowie über die Verwendbarkeit des Acetessigesters und verwandter Stoffe behalten wir uns weitere Mittheilungen vor.

[3]) Concentrirte Lösungen von Ammoniak, Kali und Natron vermögen keine Körnchenbildung hervorzurufen, während einigermassen verdünnte und sehr stark verdünnte solche bewirken. Siehe darüber Th. Bokorny, Neue Untersuchungen über die Silberabscheidung durch actives Albumin in Pringsh. Jahrb. 18, 207 u. 209.

ist jedoch äusserst verschieden. Zu den intensivst wirkenden Substanzen dieser Art gehören die Chinin- und Strychnin-Salze, weit schwächer wirkt Chinolin, und es ist sehr bemerkenswerth, dass das Antipyrin eine Granulation lediglich im Zellsaft herbeiführt[1]) (bei Zellen, die actives Eiweiss im Zellsaft gelöst enthalten). Während noch in stark verdünnter Chininlösung das Algenprotoplasma nach kurzer Zeit in Folge des Eintrittes starker Granulation abstirbt[2]), leben Spirogyren mehrere Tage lang in einer 0,5procentigen Lösung von Antipyrin, trotzdem sich aus dem Zellsaft unter der Einwirkung des Antipyrins Körnchen ausscheiden. Setzt man nach fünftägiger Einwirkung die Algen in reines Wasser zurück, so werden diese Körnchen allmählich wieder gelöst, und die Algen leben weiter, als ob nichts geschehen wäre. In 0,1procentiger Antipyrinlösung sterben Spirogyren überhaupt nicht ab, trotz der im Zellsaft erfolgten Körnchenausscheidung.

Bemerkenswerth ist, dass Methyloxychinizin, aus welchem das Antipyrin durch Methylirung gewonnen wird, viel schädlicher wirkt als Antipyrin. Freies Anilin und Pyridin bewirken ebenfalls Körnchenausscheidung, aber in etwas verschiedener Art. Durch 0,2procentige Lösung von Anilin wird eine gleichmässige Trübung im Protoplasma hervorgebracht, während Pyridin grössere, scharf conturirte Ausscheidungen erzeugt. Bei ersterem wird die Farbe des Chlorophyllbandes schmutziggrün, bei letzterem bleibt die schöne grüne Farbe erhalten.

Ammoniak, Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd bedingen insgesammt starke Körnchenbildung im Protoplasma und tödten dasselbe, in 0,1procentiger Lösung angewandt. Ebenso,

[1]) Zur Erklärung dessen ist anzunehmen, dass im Plasmaschlauch die Moleküle des activen Eiweisses zu solchen Aggregaten vereinigt sind, dass der Einfluss des Antipyrins, das ohnehin eine schwächere Basis ist als Chinin, sich nicht mehr geltend machen kann.

[2]) Infusorien sterben in einer Chininlösung von 1 : 20000 rasch, während sie in 0,1 % Antipyrinlösung selbst nach 8 Tagen, ja nach 2 Wochen noch am Leben sind.

nur schwächer wirken die salzsauren Salze dieser Basen mit Ausnahme des Tetraäthylammoniumchlorids. In einer Lösung des letzteren leben die Algen munter fort und lassen auch nach vielen Tagen nicht die geringste Störung erkennen. Dieses erklärt sich daraus, dass die Salze der Ammoniumhydroxyde sehr schwierig in Säure und Basis gespalten werden, während die Salze der anderen Aethylbasen, als leicht in Säure und Basis spaltbar, auch im lebenden Protoplasma diese Spaltung erfahren und die freigewordene Basis die erwähnte Granulationserscheinung oder Körnchenbildung bewirkt.[1])

Die erwähnte Körnchenbildung, welche unter dem Einfluss von Basen im Protoplasma und, wenn actives Eiweiss auch im Zellsaft vorhanden ist, auch in diesem sich zeigt, verdient entschieden Interesse. Welcher Vorgang liegt derselben zu Grunde? Wir glauben dieselbe nicht anders auffassen zu können denn als einen Polymerisationsvorgang des activen Albumins, welches ja seiner von uns angenommenen Constitution nach Aldehydgruppen besitzt und somit zur Polymerisation sehr geneigt ist. Durch die Polymerisation entstehen grössere Aggregate von Eiweissmolekülen, die sich in Form von Körnchen ausscheiden.[2]) Die Körnchen bilden sich nicht, wenn die Zellen zuvor getödtet werden (z. B. durch Aetherdunst oder durch Druck); sicherlich, weil mit dem Tode eine Umlagerung des activen Albumins unter Verlust der Aldehydgruppen eintritt.

Pfeffer[3]) nimmt an, dass in den Spirogyren gerbsaures Eiweiss im Zellsaft gelöst sei, welches durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak ausgefällt werde.

---

[1]) Lässt man diese Salze nur kurze Zeit einwirken, so können die entstandenen Granulationen wieder resorbirt werden und die Zellen sich wieder vollständig erholen, wenn sie in blosses Quellwasser zurückversetzt werden. Besonders gut gelingt der Versuch, wenn man Salmiaklösung von 2 pro mille Salzgehalt etwa eine halbe Stunde auf die Algen wirken lässt.

[2]) Siehe darüber auch die Abhandlung von Th. Bokorny in Pringsh. Jahrb. 18, 216.

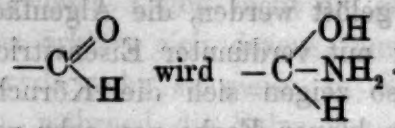
[3]) Untersuchungen aus dem botan. Institut in Tübingen 2, 243.

Wir können uns dieser Ansicht nicht anschliessen. Denn wenn man die Körnchen durch sehr verdünntes Aetzkali hervorruft und, bevor sie durch allzulange Einwirkung des Aetzkalis wieder gelöst werden, die Algenfäden mit Wasser gut wäscht, dann mit verdünnter Eisenvitriollösung längere Zeit behandelt, so zeigen sich die Körnchen theils ganz farblos, theils von blauer Farbe von sehr verschiedener Intensität. Der Gerbstoffgehalt der Körnchen erscheint daher nur von secundärer Bedeutung; es schlägt sich lediglich der oft nur sehr geringe Gerbstoffgehalt des Zellsaftes auf jene Eiweisskörnchen nieder. Wir werden in einer späteren Mittheilung Weiteres über diese Körnchen bringen.

Die eben erwähnte Wirkung des Ammoniaks und seiner Salze ist wohl geeignet, Antwort auf die seit lange ventilirte Frage zu geben, warum Ammoniaksalze in der Regel weniger günstig bei der Düngung wirken als Nitrate, obwohl letztere behufs der Eiweissbildung in den Pflanzenzellen reducirt werden müssen. Der Einfluss ist so verschieden, dass man längere Zeit sich der Meinung hingab, die aufgenommenen Ammoniaksalze würden zuerst in Nitrate verwandelt, ehe Eiweissbildung möglich sei (Berthelot), was jedoch in neuester Zeit widerlegt wurde (Kreusler, E. Schulze, H. Molisch). Folgende Ansicht dürfte vielleicht dem Sachverhalt entsprechen: Werden einer Pflanzenzelle nur so viel Ammoniaksalze zugeführt, dass die Eiweissbildung gleichen Schritt mit dieser Zufuhr und dem Verbrauch des Ammoniaks hält, so zeigt sich kein schädlicher Einfluss. Das Tempo der Eiweissbildung hängt bei gleicher Stickstoff-Zufuhr von verschiedenen Ursachen ab, vorzugsweise aber von dem Vorrath an Kohlehydraten in gelöster Form. Auch die Fähigkeit, Ammoniaksalze in Säure und Basis spalten zu können, dürfte sehr verschieden sein; bei manchen Pilzen (Saccharomyces) ist sie sehr gering.[1]) Wird mehr Ammoniaksalz zugeführt, als momentan zur Einweissbildung verwendbar ist, so wird die ganze eingedrungene Salzmenge gespalten, das

[1]) Siehe O. Loew, Pfl. Archiv 35, 513.

Ammoniak bedingt Granulationen im Protoplasma und wandelt dann noch die intact gebliebenen Aldehydgruppen des activen Albumins[1]) in Aldehyd-Amoniak-Gruppen um; aus



Dieses bedeutet aber, wenn es in grösserem Massstabe im Protoplasma stattfindet, den Tod des Protoplasmas. Findet es in beschränktem Masse statt, so kann sich die Zelle wieder erholen (siehe oben den Versuch mit NH_4Cl, Anmerkg.), aber ihre Functionen sind zeitweise verlangsamt — deshalb das oft beobachtete geringere Wachsthum bei Düngung mit Ammonsalzen gegenüber der Nitratdüngung, bei welch' letzterer eben die Reduction so langsam erfolgt, dass Anhäufung von Ammoniak ausgeschlossen ist. So erklärt sich am einfachsten auch die Thatsache, dass es Ammoniakpflanzen und Salpeterpflanzen giebt. Pflanzen, welche zugeführte Ammonsalze nur langsam spalten oder denen ein etwas grösserer Vorrath von gelösten Kohlehydraten eine raschere Eiweissbildung ermöglicht, oder solche, die Nitrate allzu langsam reduciren, sind Ammoniakpflanzen.

Bemerkungen über die Wirkung einiger weiterer Stoffe. Für Spirogyren sind folgende Salze in 0,1procentiger Lösung selbst nach Wochen unschädlich: Unterphosphorigsaures, phosphorigsaures und unterschwefligsaures Natron. Chlorbaryum, Chlorrubidium, Chlorlithium, Jodkalium und Ferrocyankalium. Baryumsalze und phosphorigsaure Salze (H. Schulz) sind Gifte für Tiere; Rubidium und Lithiumsalze, sowie Jodide wirken schädlich auf höhere Pflanzen. Die Giftwirkung der Jodide ist darauf zurück-

---

[1]) Denen freilich, die sich noch immer den klaren Beweisen von der chemischen Verschiedenheit des Eiweisses im lebenden und todten Protoplasma verschliessen, wird die lebende Zelle ein Buch mit sieben Siegeln bleiben! Sie müssen, um die Athmung des Protoplasmas zu erklären, zu den gezwungensten Hypothesen greifen und auf ein Verständniss der Umwandlung der durch die Athmung producirten Wärme in chemische Thätigkeit für immer verzichten!

zuführen, dass durch die saure Reaction der Wurzeln Jodwasserstoff frei wird, aus welchem sich dann durch Oxydation Jod ausscheidet. Auf diese saure Reaction ist zweifelsohne auch die kürzlich von H. Molisch[1]) beobachtete stark giftige Wirkung der Nitrite zurückzuführen. Die frei werdende salpetrige Säure greift noch bei sehr hoher Verdünnung die Amidogruppen des activen Albumins an und bringt so das Protoplasma zum Absterben. Auf die Spirogyren mit ihrem neutral reagirenden Inhalt wirken Nitrite nicht giftig, wohl aber freie salpetrige Säure noch bei sehr grosser Verdünnung. Doppeltchromsaures Kali tödtet die Spirogyren schon nach einem Tag, und die Reagirfähigkeit für ammoniakalische Silberlösung wird völlig aufgehoben. Chlorsaures Kali wirkt ebenfalls schädlich, doch weit langsamer als jenes. Wie der eine von uns schon vor einiger Zeit publicicirt hat, sind Hydroxylaminsalze sehr schädlich[2]); arsenigsaures Kali[3]) wirkt langsam tödtend, während arsensaures Kali in 1 pro mille-Lösung die Algen intact lässt.

Sehr verdünnte Blausäure wird von Algen längere Zeit ohne Schaden ertragen; in einer 2procentigen Blausäurelösung jedoch sterben sie allmählich ab, wobei indess keine Körnchen auftreten, auch keine sehr erhebliche Contraction des Plasmaschlauches, während die Chlorophyllbänder ausserordentlich schrumpfen. Die Giftwirkung der Blausäure lässt sich durch die Aldehydtheorie des Protoplasmas auf sehr einfache Weise erklären; denn wir wissen, dass alle Aldehyde sehr leicht mit Blausäure sich verbinden, wobei die Aldehydgruppe selbst verloren geht. Eine solche Störung in Ganglienzellen der höheren Thiere scheint blitzschnell den Tod des zugehörigen Nerven zur Folge zu haben.

Versuche über Stärkebildung bei den Algen. Die Stärkebildung in den Pflanzen kann nach der Theorie

[1]) Wien. Acad. 95.
[2]) Pflüger's Arch. 35, 517.
[3]) Das. 40, 445.

von Baeyer in 3 Phasen vor sich gehend gedacht werden: 1. Bildung von Formaldehyd aus Kohlensäure. 2. Condensation des Formaldehyds zu Glycose. 3. Polymerisation der Glycose unter Wasserabspaltung zu Stärke.

Was die dritte Phase betrifft, so hat Jos. Böhm und nach ihm W. Schimper und Arthur Meyer gezeigt, dass in den grünen Pflanzenzellen bei Zufuhr von Zucker von aussen Stärke im Innern gebildet wird, und dass dieser Process auch im Dunkeln vor sich geht. Was die zweite Phase betrifft, so ist es vor Kurzem einem von uns geglückt, zwei Zuckerarten aus dem Formaldehyd durch Condensation mit Kalkhydrat, resp. Kochen mit metallischem Zinn zu erhalten. Dieselben sind zwar optisch inactiv und ist ein directer Zusammenhang mit der Glycose nicht nachgewiesen, doch spricht dieses Factum immerhin auch für die Entstehung von Glycose aus Formaldehyd in den Pflanzen. Ob diese zweite Phase im Dunkeln verläuft, oder ob Licht absolut nöthig ist, wurde bis jetzt noch nicht nachgewiesen. Dagegen kann nicht angezweifelt werden, dass die erste Phase, nämlich die Bildung von Formaldehyd aus Kohlensäure, nur bei Lichtzutritt stattfindet.

Wir haben uns nun längere Zeit mit dem Studium der zweiten Phase beschäftigt und uns zunächst die Fragen vorgelegt: Kann Formaldehyd oder eine Verbindung desselben den Pflanzenzellen zur Nahrung dienen, und ist hierbei Lichtzutritt nöthig? Ferner, was für Produkte entstehen aus dem Formaldehyd (Cellulose, Stärkemehl, Fett, Eiweiss)? Zur Lösung dieser Fragen schienen uns Stärkemehl producirende Fadenalgen die geeignetsten Objecte zu sein, da ihr Inneres jederzeit ohne Mühe übersehen werden kann; besonders eignete sich die Gattung Spirogyra, und zwar die grösseren Arten derselben. Die Spirogyren mussten, bevor die Experimente begannen, natürlich ihres Stärkegehaltes beraubt werden, zu welchem Zweck ein mehrtägiges Stehen im Dunklen angewendet wurde. Die Zeit für die Entstärkung hängt von der Grösse und Menge der vorhandenen Stärkekörner ab. Ist einmal die Stärke verschwunden, so erfolgt auch, wie oben erwähnt, bald bei weiterem Verweilen im

Dunkeln der Tod der Zellen, weil das Protoplasma selbst durch den Oxydationsprocess (Athmung) angegriffen wird. Höhere Temperatur beschleunigt naturgemäss die Entstärkung; so fanden wir z. B., dass Sp. maxima bei 28° schon nach $2^1/_2$ Tagen, dieselbe bei 18° aber erst nach 5—6 Tagen entstärkt war. Ferner fanden wir, dass ein Peptonzusatz zum Culturwasser die Entstärkung beschleunigt. Eine Stärke führende Sp. dubia wurde in eine Lösung von 0,5% Pepton einerseits und in bloses Quellwasser andrerseits gebracht und ins Dunkle gestellt; bei ersteren Fäden war nach 2 Tagen das Stärkmehl vollständig verschwunden, bei letzteren aber noch eine ziemliche Quantität vorhanden. Der Peptonzusatz wirkt insofern günstig, als die Zellen nach der Entstärkung noch lange im Dunklen fortleben, vorausgesetzt dass man die Peptonlösung jeden Tag erneuert, um Fäulniss fern zu halten.[1])

Ehe wir Versuche mit Formaldehyd begannen, wollten wir uns vergewissern, ob die Stärkmehlbildung aus von aussen zugeführtem Zucker von unsern Algen bewerkstelligt werden könne. Wir konnten nun selbst bei mehrtägigem Verweilen von entstärkten Spirogyren in 1 pro mille Rohrzucker- oder Glycoselösung auffallenderweise keine Stärkemehlbildung beobachten.[2])

Von Spirogyra gingen wir zu Vaucheria über. Da Vaucheria eine viel resistentere Alge als Spirogyra ist, so versuchten wir bei dieser concentrirte Zuckerlösung und fanden, dass Vaucheria nach 24 Stunden zwar nicht aus 5procentiger wohl aber aus 20procentiger Zuckerlösung etwas Stärkemehl bildet. Das Protoplasma ergab mit Jodlösung an vielen

[1]) Dass das Protoplasma der Algen sich sehr gut von Pepton ernähren kann, geht daraus hervor, dass Zellen der Sp. nitida, die im normalen Zustand höchstens 300 Mikromillimeter Länge erreichten, nach 2 Tagen in 0,5 procentiger Peptonlösung eine Länge von 415 Mikromillimeter erreicht hatten.

[2]) Zu demselben Resultat ist Klebs gekommen (Ber. d. d. bot. Ges. 5, 186, 187). Nach letzterem können Zygnemen im Dunkeln in 10% Zuckerlösung keine Stärke bilden — wohl aber merkwürdigerweise aus Glycerin (in 5% Lösung angewandt)!! Klebs nimmt an, der Zucker könne nicht in das Innere der Zellen dringen.

Stellen eine diffuse schwarzblaue Färbung, was vorher nicht der Fall gewesen war. Der Zucker scheint bei Vaucheria vorzugsweise in Fett verwandelt zu werden; wenigstens erhielten wir stärkere Fettreaction mit Ueberosmiumsäure an den in Zuckerlösung gewesenen Vaucherien als an anderen.

Nun versuchten wir, ob es unter keiner Bedingung möglich sei, eine Stärkebildung durch Zufuhr von Formaldehyd zu bewirken, fanden aber in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen stets eine schädliche Wirkung; selbst bei der resistenteren Vaucheria. Indess das schien uns durchaus nicht gegen die Bildung und Verwendung des Formaldehyds in der Pflanzenzelle zu sprechen. Denn wenn aus Formaldehyd Stärkemehl werden soll, muss von vornherein angenommen werden, dass derselbe ein äusserst reagirfähiger Stoff ist; ein solcher Stoff muss aber in grösserer Menge jedem Protoplasma schädlich sein, und es hat deswegen die Annahme durchaus noch nichts unwahrscheinliches, dass jedes Molekül Formaldehyd, welches aus der Kohlensäure durch Assimilation entsteht, sofort verwendet wird und eine Anhäufung durchaus nicht stattfindet.

Um aber doch das uns gesteckte Problem zu lösen, lag es nahe, eine unschädliche Verbindung von Formaldehyd zu suchen, aus welcher möglicherweise der Chlorophyllapparat leicht Formaldehyd abspalten und dann jedes frei gewordene Molekül Formaldehyd sofort verwenden könnte. Einen solchen Körper glaubten wir im Methylal zu haben, welches zwar in 1procentiger Lösung den Algen allmählich Schaden bringt, aber in 1 pro mille Lösung ganz unschädlich ist. Das Methylal $H_2C\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ spaltet sich bekanntermassen mit Schwefelsäure in Formaldehyd und Methylalkohol: $H_2C\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}+H_2O=H_2CO+2CH_4O$. Wir glaubten nun, dass ein ähnlicher Process vielleicht im Chlorophyllapparat vor sich gehen könnte.

Zunächst suchten wir nun festzustellen, wie lange die

entstärkten Spirogyren in einer 1 pro mille Methylallösung im Dunklen ihr Leben fristen können. Eine Portion entstärkter Sp. nitida wurde in 2 Theile getheilt; der eine wurde in bloses Quellwasser gelegt, der andere in 1 pro mille Methylal; beide Proben wurden im Dunklen stehen gelassen. Im reinen Quellwasser starben die Algen zum grössten Theil nach 3 Tagen schon ab; in Methylal blieben sie 3 Wochen lang lebendig, hatten aber keine Stärke gebildet. Als zu dieser Zeit die Chlorophyllbänder etwas abgemagert erschienen, so dass baldiger Tod der Zellen zu erwarten war, brachten wir sie mit etwas kohlensäurehaltigem Wasser ins Licht zurück, wo sie schon am nächsten Tag wieder ein normales Aussehen gewannen und frische Stärke bildeten. Diese Versuche wurden zweimal mit demselben Erfolg wiederholt. Das erhaltene Resultat beweist nicht bloss, dass das Methylal lange Zeit ertragen wird, sondern auch, dass es zur Ernährung der Zellen dienen kann. Selbstverständlich würde keine stickstofffreie Substanz die Algen auf noch längere Zeit im Dunklen ernähren können, da bei noch längeren Perioden das organisirte Eiweiss der einzelnen Zellen durch Wachsthum und Zelltheilung gemindert und durch Oxydation theilweise verbraucht würde und bei Ausschluss jeder Stickstoffquelle natürlich die Eiweissneubildung ausgeschlossen ist.[1]) Noch günstiger als bei Spirogyra erwies sich die Methylalernährung für Vaucheria, indem die Schläuche derselben zahlreiche neue Sprosse trieben, wenn sie in 0,2 pro mille Methylallösung mehrere Tage verweilten, während ihr Wachsthum in blossem Wasser nur höchst unbedeutend war. Sogar 1procentige Methylallösung wurde von Vaucheria mehrere Tage ertragen, während dieselbe Pflanze in einer 0,05 procentigen Lösung von Formaldehyd bald unter Contraction

[1]) Es kann wohl die absolute Menge des Eiweisses unter diesen Bedingungen schliesslich die gleiche sein wie vorher, indem die Zerfallsprodukte immer wieder von Neuem zu Eiweiss aufgebaut werden; aber, da Zellwachsthum und Zelltheilung stattfindet, so muss die Eiweissmenge der einzelnen Zellen eine geringere und allmählich ganz unzureichende werden.

und Zusammenfliessen der Chlorophyllkörner abstarb. Um das Wachsthum der Spirogyren in Methylal beurtheilen zu können, wurde ein 6 Cm. langer Faden entstärkter Sp. maxima in 300 Ccm. einer 1 pro mille Methylallösung 4 Tage im Dunklen gelassen; die Länge betrug hernach 8 Cm.; bei einem Controlversuch mit blossem Quellwasser wuchs ein 6 Cm. langer Faden nur auf 6,9 Cm. Die Neubildung von Cellulose bei Gegenwart von Methylal schien uns anzudeuten, dass aus dem Methylal zuerst ein zur Cellulosebildung taugliches Kohlehydrat entstand.

Falls die Stärkeneubildung im Chlorophyllband stattfindet, sind zwei Fälle möglich: Entweder die Cellulosebildung aus der gebildeten Stärke erfolgt rascher, als die Stärkebildung aus Methylal, oder sie erfolgt langsamer; nur im letzteren Falle durften wir erwarten, das Stärkemehl auch mikrochemisch nachweisen zu können. Bekanntlich entstehen in den Spirogyren die Stärkekörner an ganz bestimmten regelmässig vertheilten Stellen im Chlorophyllband, den sogenannten Stärkeheerden, farblosen, stark lichtbrechenden, runden Gebilden, welche mit Jod eine bräunliche Farbe annehmen. Bei Zufuhr von Kohlensäure am Lichte umgeben sie sich mit einer Hülle von Stärkekörnchen. Um Täuschungen zu vermeiden, ist bei der mikroskopischen Untersuchung stets die Jodreaction anzuwenden.

Bei unseren Versuchen mit Methylal, die wir theilweise im Licht bei peinlichster Ausschliessung jeder Kohlensäurequelle, theilweise bei niederer (5°), theils bei ziemlich hoher (28°) und theils bei mittlerer Zimmertemperatur, sowie im Dunklen anstellten, bei denen wir ferner Methylal mit geringen Zusätzen (Nitraten, Hexamethylenamin etc.) anwandten, haben wir allerdings niemals Stärkebildung nachweisen können, obgleich der ernährende Einfluss des Methylals überall ersichtlich war.

Wir versuchten nun noch das Cyanhydrin des Methylens $= CH_2 \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$, welches sich leicht in verdünnter Lösung von Formaldehyd durch Zusatz der berechneten

Menge Blausäure bildet.[1]) Diese Cyanhydrine haben bekanntlich die Eigenschaft, unter gewissen Umständen wieder Cyanwasserstoff abzuspalten und Formaldehyd zu regeneriren, ein Process, auf dessen Stattfinden im Chlorophyllband wir hofften. Aber auch diese Versuche, bei denen wir das Cyanhydrin in 1%, 0,1% und 0,01% Lösung im Dunklen wirken liessen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, indem sich Störungen im Chlorophyllband ergaben.

Trotzdem es uns nicht gelang, Stärkebildung aus Formaldehyd, resp. dessen Verbindungen darzuthun, halten wir doch an der Richtigkeit der Theorie v. Baeyers unentwegt fest, weil sie Logik und höchste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Zudem existiren noch eine Anzahl von Thatsachen, welche mit zwingenden Gründen für die Richtigkeit derselben sprechen, nämlich das Gedeihen von Pilzen in Methylverbindungen. Wenn man nämlich 1procentige Lösungen von Methylal, Methylalkohol, methylschwefelsauren Salzen oder von sogenanntem Hexamethylenamin bei Gegenwart unorganischer Ammoniaksalze mit 0,2% Dikaliumphosphat, 0,1% Magnesiumsulfat und 0,1% Chlorcalcium versetzt, so treten bald Bacterien und Mikrokokken in grosser Zahl auf. Da diese aber eine Wand von Cellulose besitzen, so liegt wohl keine andere Annahme so nahe als die, dass zu deren Bildung der Formaldehyd dient, der aus obigen Verbindungen abgespalten oder durch die von den Zellen herbeigeführte Oxydation aus der CH_3-Gruppe gebildet wurde. Das verlangt die einfachste chemische Ueberlegung. Da nun Cellulose auf solche Weise entstehen kann, so muss es auch noch gelingen, Stärkebildung aus Formaldehyd herbeizuführen; wir gedenken, an den Blättern höherer Pflanzen unsere Versuche fortzusetzen.

München, im August 1887.

[1]) Die Bildung dieses Cyanhydrins lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass die Lösung beim mehrtägigen Stehen mit Kalkmilch glycolsauren Kalk liefert. Wird diese Lösung nämlich mit Oxalsäure neutralisirt und das Filtrat abgedampft, so erhält man glänzende Nadeln, welche umkrystallisirt und bei 110° getrocknet 20,88% Ca ergeben (glycolsaures Calcium enthält 21,05% Ca).

Zur Kenntniss der Blausäure und des Jodcyans;

von

E. von Meyer.

Die bemerkenswerthen Wirkungen des Cyanwasserstoffs, welche sich bei physiologischen, wie bei rein chemischen Reactionen, z. B. der Bildung von Dichloressigsäure aus Chloral, der von Dialursäure aus Alloxan, äussern, sind genugsam bekannt, aber keineswegs erklärt. Dies gilt auch von der ganz eigenthümlichen Wirkung der Blausäure, selbst in geringer Menge die bekannte Reduction der Jodsäure mittelst Ameisensäure zu verhindern. Diese Beobachtung Millon's[1]) gab die Anregung zu den nachstehend beschriebenen Versuchen, welche zwar nicht die Rolle der Blausäure bei jener Reaction aufgeklärt, doch aber einen Beitrag zur Kenntniss dieser Verbindung geliefert haben.

Um den Einfluss der Blausäure auf die Reduction der Jodsäure kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt, zu denen eine 1proc. Jodsäurelösung diente; der Wirkungswerth der letzteren war mittelst schwefliger Säure von bekanntem Titer ermittelt. Die Ameisensäure wurde stets in grossem Ueberschuss angewandt.

Die Temperatur, bei welcher Jodsäure durch Ameisensäure Reduction erfährt, liegt oberhalb 75°; denn nachdem ein Gemisch beider Säuren einige Zeit dieser Temperatur ausgesetzt war, fand sich alle Jodsäure beim Titriren mit schwefliger Säure vor.

5 Ccm. Jodsäurelösung (äquival. 16,9 Ccm. $^1/_{20}SO_2$-Lösung mit 0,0032 Grm. SO_2 pro Ccm.) und 10 Ccm. 10procent. Ameisensäure wurden nach Zusatz von 2 Ccm. 1procent. Blausäure und Verdünnung mit Wasser in lebhaftem Kochen erhalten, bis alle Blausäure verjagt war; auch nachher konnte noch einige Zeit erhitzt werden, ehe die Ausscheidung von Jod begann. — Bei Wiederholung dieses Ver-

[1]) Compt. rend. 19, 271.

suches wurde nach $^1/_2$stündigem Kochen die Menge der Jodsäure mittelst schwefliger Säure bestimmt und unverändert gefunden (gebraucht 16,8 Ccm. $^1/_{20}$ SO_2). Man muss aus diesem Versuche, welcher durch mehrere gleichartige bestätigt wurde, schliessen, dass die geringen Mengen Blausäure die Jodsäure in einen Zustand der Passivität versetzen, in welchem dieselbe, auch nach Entfernung aller Blausäure, der Reduction längere Zeit widersteht; denn die obigen Lösungen schieden sofort Jod ab, wenn sie nach $^1/_2$stündigem Kochen mit frischer Jodsäurelösung versetzt wurden, blieben aber auf Zusatz von Ameisensäure unverändert.

Die Frage, ob Blausäure die Wirkung anderer Reductionsmittel auf Jodsäure verhindert, lag nahe und wurde durch folgende Versuche beantwortet, bei denen statt der 1procent. Lösung von Jodsäure eine mit Schwefelsäure angesäuerte (etwa) 4procent. Solution vom jodsaurem Kalium Anwendung fand.

Jodsäure und schweflige Säure.

1 Ccm. Jodsäurelösung verbrauchte 9,6 Ccm. $^1/_{20}$ SO_2-Lösung.

Je 1 Ccm. derselben Lösung, mit 10 Ccm. 1procent. Blausäure und wechselnden Mengen Wasser (10, 25, 50, 100 Ccm.) versetzt, verbrauchte stets die gleichen Mengen SO_2: 9,6—9,7 Ccm. Die Blausäure übt nur eine hemmende Wirkung aus[1]), insofern die ersten Mengen Jod erst nach Zusatz von 6—7 Ccm. der Lösung von SO_2 ausgeschieden werden. Die Erklärung dieser Erscheinung folgt aus den Versuchen über die Wechselwirkung von Jod und Blausäure (s. unten).

Jodsäure und Jodwasserstoff.

Die Wechselwirkung dieser beiden Körper wird durch die Anwesenheit von Blausäure ebenfalls nicht gehindert; denn 1 Ccm. obiger Jodsäurelösung brauchte nach Vermischen mit angesäuerter Jodkaliumlösung ohne und mit Zusatz von Cyanwasserstoff (10 Ccm. 1procent. Lösung) die gleiche Menge schwefliger Säure = 9,65 Ccm., bis Entfärbung eintrat.

---

[1]) H. Landolt hat bei seinen ausgezeichneten Untersuchungen über die Wechselwirkung von Jodsäure und schwefliger Säure Mittel, welche diese Reaction hemmen, nicht ausfindig gemacht.

Da die Reduction von Jodsäure mit Ausscheidung von Jod verbunden ist, so muss die Frage, wie sich dieses zu Cyanwasserstoff in wässriger Lösung verhält, von besonderer Bedeutung für das Verständniss obiger Versuche sein.

Wechselwirkung von Jod und Cyanwasserstoff in wässriger Lösung.

Eine oberflächliche Beobachtung lehrt, dass durch Zusatz von Jodlösung zu wässriger Blausäure erstere bis zu einer gewissen Grenze entfärbt wird, welche von mancherlei Bedingungen: Menge der Blausäure, Concentration und Temperatur der Flüssigkeit abhängig ist. Der chemische Vorgang, welcher sich dabei vollzieht, besteht in der theilweisen Umsetzung der beiden Agentien: Cyanwasserstoff und Jod in Jodcyan und Jodwasserstoff:

$$HCN + J_2 = CNJ + HJ.$$

Schüttelt man die farblose Lösung, welche durch ungenügenden Zusatz von Jod zu Blausäure erhalten wird, mit Aether, so enthält dieser, wie leicht nachzuweisen, Jodcyan. Die Aetherlösung ist zuerst braun gefärbt, wird aber beim Stehen über Chlorcalcium farblos und liefert dann nach dem Verdunsten Jodcyan.

Die nähere Untersuchung dieser Reaction hat zu dem Ergebniss geführt, dass die Produkte derselben: Jodcyan und Jodwasserstoff in höchstem Masse geneigt sind, sich wieder in die ursprünglichen Körper: Jod und Cyanwasserstoff umzusetzen. Lediglich die Anwesenheit überschüssigen Cyanwasserstoffs verhindert die Rückbildung jener; ausserdem aber sind die Concentration und Temperatur von wesentlichem Einfluss auf das Zustandekommen des labilen Systems: CNJ + HJ; und zwar wird dasselbe begünstigt durch Verdünnung und steigende Temperatur.

Folgender einfache Versuch lehrt die Unbeständigkeit des letzteren in augenfälliger Weise: Wird zu einer stark verdünnten wässrigen Lösung von Jodcyan, welche in 100 Ccm. etwa 0,02 Grm. desselben enthält, nach Zusatz von Stärke, ein Tropfen einer schwachen Jodwasserstoffsäure gefügt, so tritt baldigst Bläuung ein. Das Gleiche erfolgt,

wenn zu überschüssigem Jodwasserstoff sehr wenig Jodcyan gebracht wird. Die Umsetzung: $CNJ + HJ = J_2 + HCN$ ist, wie unten gezeigt wird, so vollständig, dass man darauf die titrimetrische Bestimmung des Jodcyans gründen kann. — Anders verhält sich das letztere gegen Jodwasserstoff wenn Cyanwasserstoff im Ueberschuss zugegen ist. Dies ist der Fall bei den folgenden Versuchen, welche zum Zweck hatten, durch genaue Bestimmung der Wechselwirkung von Blausäure und Jod die je nach Umständen reagirenden Mengen dieser beiden festzustellen.

Als Lösungen dienten 1. eine $^1/_{10}$ Normallösung von Jod (mit 0,0127 Grm. J in 1 Ccm.) und 2. eine $^4/_{10}$ normale Blausäure (mit 0,0108 Grm. HCN in 1 Ccm.); im Sinne der Gleichung:

$$J_2 + HCN = CNJ + HJ$$

sind also 8 Ccm. Jodlösung äquivalent 1 Ccm. HCN. Bei jedem Einzelversuch wurden 10 Ccm. dieser Blausäure angewandt und nach Verdünnung mit genau bestimmten Mengen Wasser, sowie nach Zusatz von Stärkelösung, bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung jener Jodlösung unterworfen, derart, dass die Grenze der Reaction mit Eintritt der ersten Bläuung festgestellt wurde. Die folgende Tabelle (auf S. 296) enthält die gefundenen Werthe.

Aus diesen Versuchen folgt unmittelbar die strenge Abhängigkeit der zwischen Cyanwasserstoff und Jod bei Ueberschuss des ersteren sich vollziehenden Reaction von der Concentration und der Temperatur und zwar ist die Menge der beiden in Jodcyan und Jodwasserstoff umgesetzten Agentien direct proportional der Verdünnung, sowie der Temperatur, während die Menge Cyanwasserstoff constant bleibt. Der in der 5. Spalte folgender Tabelle aufgeführte Quotient $\frac{c}{i}$, welcher das Verhältniss der jedesmaligen Concentration zu den in Reaction getretenen Jodmengen ausdrückt, lässt den Einfluss der wachsenden Verdünnung, sowie der Temperatur auf den chemischen Umsatz von Jod und Blausäure deutlich erkennen. Dem gleichen Zweck dienen die in der letzten Spalte aufgeführten Zahlen, welche den

mit Jod in Reaction getretenen Antheil der Blausäure, auf 1000 Theile der Gesammtmenge dieser bezogen, angeben. Das gleichmässige rasche Ansteigen der letzteren Werthe illustrirt in anschaulicher Weise den Einfluss der Verdünnung und Temperaturerhöhung.

HCN Ccm.	Wasser Ccm.	Gebrauchte Jodlösung i	Gesammtmenge der Flüssigkeit c	$\frac{c}{i}$	$t°$	Gewichtstheile zersetzter HCN auf 1000 Thle. der Gesammtmenge HCN berechnet
10	0	0,4	10,4	26,0	4°—5°	5,0
10	0	0,5	10,5	21,0	15°	6,25
10	10	0,7	20,7	29,6	4°—5°	8,75
10	10	0,9	20,9	23,2	15°	11,25
10	25	0,95	35,95	37,8	4°—5°	11,9
10	25	1,3	36,3	28,0	15°	16,2
10	50	1,55	61,55	39,7	4°—5°	19,4
10	50	1,9	61,9	32,6	15°	23,8
10	50	2,7	62,7	23,2	25°—26°	33,8
10	50	3,5	63,5	18,1	33°—34°	43,8
10	100	2,6	112,6	43,3	4°—5°	32,5
10	100	3,1	113,1	36,5	15°	38,8
10	150	3,9	163,9	42,0	15°	48,8
10	200	4,1	214,1	52,2	4°—5°	51,2
10	200	4,7	214,7	45,7	15°	58,8
10	200	6,8	216,8	31,9	26°	85,0
10	200	8,9	218,9	24,6	38°	111,0
10	250	5,25	265,25	50,5	15°	66,2
10	300	5,4	315,4	58,4	4°	67,5
10	300	6,2	316,2	51,0	15°	77,5

Die Proportionalität zwischen dieser Reaction und der Concentration, sowie Temperatur, tritt durch eine graphische Darstellung besonders klar hervor: Bezeichnet man auf der Abscisse die verschiedenen Verdünnungsgrade (4. Spalte der ob. Tab.) und trägt auf den zugehörigen Ordinaten die in

Reaction getretenen Jodmengen ab, so erhält man durch Verbindung der einzelnen, für eine bestimmte Temperatur ermittelten Punkte eine fast genau gerade Linie. Die der Temperatur 4°—5° entsprechende liegt ein wenig tiefer, als die aus den Werthen für 15° abgeleitete.

Diese Einfachheit der Beziehungen zwischen der untersuchten Reaction und der Concentration, sowie Temperatur ist gewiss überraschend. Wenn man in Erwägung zieht, dass die beiden Produkte der Wechselwirkung von Blausäure und Jod: Jodcyan und Jodwasserstoff in wässriger Lösung an und für sich nicht neben einander bestehen können (s. ob.), dass dieselben also nur bei Gegenwart überschüssiger Blausäure entstehen, so muss zunächst in dieser das wichtigste Agens erblickt werden. Man kann sich vorstellen, dass dieselbe Dank der Beweglichkeit ihrer Moleküle die Berührung der beiden zur Umsetzung so geneigten Körper, des Jodcyans und Jodwasserstoffs, um so wirksamer verhindert, je mehr sie im Ueberschuss vorhanden ist. Wird die Concentration der Lösung gesteigert, so ist die Möglichkeit häufigerer Berührung der Moleküle des labilen Systems: CNJ + HJ gegeben. Nimmt jene ab, so ist auch die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens dieser beiden Agentien eine geringere; die Blausäure vermag dann noch leichter ihre den Zerfall jenes Systems hemmende Wirkung auszuüben. In ähnlicher Weise kann man sich denken, dass die Erhöhung der Temperatur der Erhaltung dieses Systems günstig ist.

Dafür dass die überschüssig vorhandene Blausäure gewissermassen mit Gewalt sich zwischen die nach Umsetzung strebenden Moleküle CNJ und HJ drängt, scheint eine Beobachtung zu sprechen, welche man bei der Einwirkung der Jodlösung auf die wässrige, mit Stärkelösung versetzte Blausäure macht. Ist nämlich nach Zufügen einer gewissen Menge Jod die erste leichte Bläuung eingetreten[1]), so bleibt diese auch nach Zusatz von etwas Jodlösung zunächst schwach, um erst nach Zufügen eines weiteren Tropfens Jodlösung in die

[1]) Bei allen obigen Versuchen wurde dieser Punkt als massgebend etrachtet.

Färbung überzugehen, welche eine mit ebensoviel Stärke und einem Tropfen Jodlösung versetzte wässrige Lösung zeigt. Während dieses Uebergangszustandes, in welchem offenbar nur Spuren von Jod vorhanden sind, ist also das Gleichgewicht zwischen den Molekülen Jodcyan und Jodwasserstoff einer-, und Blausäure andrerseits gerade noch dadurch erhalten, dass die letztere im Stande ist, die Umsetzung der beiden ersteren zu verhindern.

Chemisches Verhalten des Jodcyans.

Durch die oben dargelegte eigenthümliche Reaction des Jodcyans mit Jodwasserstoffsäure wird die Aufmerksamkeit auf den ersteren Körper gelenkt, dessen chemisches Verhalten, trotz der ausgezeichneten Untersuchungen von Davy, Serullas, Wöhler u. A., noch nicht genügend bekannt ist.

Jodcyan und Jodwasserstoff. — Wie schon bemerkt, findet vollständige Umsetzung beider in wässriger Lösung statt derart, dass man das nach der Gleichung:

$$CNJ + HJ = J_2 + HCN$$

ausgeschiedene Jod titrimetrisch bestimmen, also — einen Ueberschuss von Jodwasserstoff vorausgesetzt — die Menge des Jodcyans ermitteln kann.

Je 3 Ccm. einer willkürlich bereiteten wässrigen Lösung von Jodcyan wurden mit 25, 100, 200 Ccm. Wasser und mit je 10 Ccm. $^1/_{10}$ Normallösung von Jodkalium versetzt; das durch Ansäuern der Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte Jod wurde mit $^1/_{20}$ Normallösung von SO_2 bestimmt. Bei jedem der 3 Versuche wurden verbraucht: 7,6 Ccm. SO_2. Jedem Molekül SO_2 entspricht, wie die einfache Ueberlegung lehrt, 1 Mol. Jodcyan, jedem Ccm. SO_2 (mit 0,0032 Grm.) also 0,00765 Grm. CNJ. In jenen 3 Ccm. Lösung sind also enthalten: 0,05814 Grm. JCN.

Das Verhalten des Jodcyans zu Jodwasserstoff erinnert an das der Jodsäure, deren Jod mit dem der Jodwasserstoffsäure abgeschieden wird. Auch in seiner Wechselwirkung mit schwefliger Säure zeigt sich die vollkommenste Analogie des Jodcyans und der Jodsäure, wie überhaupt andern Reductionsmitteln gegenüber.

Jodcyan und schweflige Säure. — Bringt man beide in wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich, bei

Ueberschuss des ersteren, Jod ab, welches seine Entstehung dem durch Reduction gebildeten Jodwasserstoff verdankt; folgende Processe, von denen der zweite oben schon erörtert ist, spielen sich ab:

$$CNJ + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + HCN + HJ$$
$$CNJ + HJ = J_2 + HCN$$

Durch weiteres Zufügen von schwefliger Säure wird das Jod in Jodwasserstoff übergeführt: $SO_2 + 2H_2O + J_2 = 2HJ + H_2SO_4$. Bis zu diesem Punkte sind also 2 Mol. SO_2 erforderlich, um 2 Mol. CNJ vollständig zu Cyan- und Jodwasserstoff zu reduciren. In der That findet man dieselben Werthe, wie oben, wenn die Titration der Jodcyanlösung mit schwefliger Säure vorgenommen wird.

3 Ccm. jener Lösung von CNJ erforderten bis zur Entfärbung 7,6, resp. 7,65 Ccm. $^1/_{20}$ Normallösung von SO_2 (s. ob.).

Gleichwie Jodsäure, so lässt sich demnach Jodcyan durch Titriren mit Jodwasserstoff, sowie mit schwefliger Säure quantitativ bestimmen.

Gegen andere Reductionsmittel zeigt das Jodcyan das gleiche Verhalten, wie die Jodsäure: Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Zink und verdünnte Schwefelsäure, arsenige Säure scheiden Jod daraus ab, welches durch einen Ueberschuss der reducirenden Mittel wieder verschwindet. Ebenso verhalten sich Schwefelcyanwasserstoff, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Pyrogallussäure u. a. Alle diese Körper bewirken zunächst die Spaltung des Jodcyans in Cyanwasserstoff und Jodwasserstoff, welch' letzterer sich mit noch vorhandenem Jodcyan in der oben besprochenen Weise umsetzt.

Oxydationsmitteln gegenüber ist das Jodcyan ebenso beständig, wie Jodsäure, und wird weder von dieser, noch von Salpetersäure, Chlorkalk, salpetriger Säure etc. angegriffen; dasselbe ist wohl das einzige in Wasser lösliche, sauerstofffreie Jodür, welches das überraschende Verhalten zeigt, auf Zusatz von Reductionsmitteln Jod abzuscheiden, durch solche Agentien aber, welche aus anderen Jodüren das Jod frei machen, nicht zersetzt zu werden.

Leipzig, Juli 1887.

Ueber eine neue Darstellungsmethode des Trimethylens;

von

G. Gustavson.

Das von A. Freund entdeckte Trimethylen[1]) kann man sehr bequem darstellen, wenn man Trimethylenbromid im Wasserbade mit Zinkstaub und wässrigem Alkohol erhitzt. Um das Trimethylen nach dieser Methode in kleinem Massstabe zu bekommen, nimmt man 10 Grm. Trimethylenbromid, 15—20 Grm. 75proc. Weingeist und 12 Grm. Zinkstaub. Die Gasentwicklung beginnt im Wasserbade bei einer Temperatur von 50°—60°, und verläuft sehr lebhaft, aber regelmässig. Die Operation erfordert keine besondere Beobachtung, nur sorgt man dafür, wenn die Gasentwickung zu Ende geht, dass die Temperatur des Wasserbades etwas erhöht wird. Da die Gasentwicklung bei einer Temperatur vor sich geht, welche niedriger liegt, als der Siedepunkt des Alkohols, so bedarf es keines Rückflusskühlers. Für diesen Zweck genügt ein aufgerichtetes, schief gestelltes Glasrohr, welches man mit von Wasser durchtränktem Papiere kühlt. 10 Grm. Trimethylenbromid geben ungefähr 1 Lit. Gas. Man kann begreiflicher Weise auch grössere Quantitäten der Ingredienzien in Arbeit nehmen. Beim Behandeln des gewöhnlichen Propylenbromids mit Zinkstaub und Alkohol tritt eine so heftige Reaction ein, dass die Substanz aus dem Kolben herausgeschleudert wird.

Weitere Versuche in dieser Richtung haben zu folgenden Resultaten geführt. Wenn man für die Reaction ganz entwässerten Alkohol und scharf getrocknetes Trimethylenbromid verwendet, so verläuft die Gasentwicklung äusserst langsam. Fügt man dagegen zu der angewandten Menge Alkohol so viel Wasser hinzu, dass er $^1/_2$ Procent desselben

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 367.

enthält, so tritt sogleich eine lebhaftere Reaction ein. Bei Verwendung von 98proc. Alkohol ist die Gasentwicklung eine fast so lebhafte, wie sie bei Anwendung von 75proc. Alkohol eintritt. Fernerhin habe ich gefunden, dass man statt des Weingeistes reines Wasser verwenden kann. Die Reaction beginnt in diesem Falle bei 80°, und obgleich sie etwas träger vor sich geht, als beim Gebrauch von Weingeist von 75 %, ist sie immer noch so lebhaft, wie wenn Weingeist von 98 % genommen wäre. In allen diesen Fällen bekommt man aus 10 Grm. Trimethylenbromid ungefähr 1 Lit. Gas. In Abwesenheit von Wasser und Weingeist wirkt der Zinkstaub auf Trimethylenbromid selbst bei 100° nicht ein.

Das unter allen diesen Bedingungen erhaltene Gas besitzt die Eigenschaften des Trimethylens. In rauchende Jodwasserstoffsäure geleitet, giebt es primäres Propyljodür; mit Brom erzeugt er Trimethylenbromid. Ich kann überhaupt alle Angaben Freund's über Trimethylen bestätigen. Diesen Angaben will ich noch hinzufügen, dass Trimethylen von Schwefelsäure ziemlich leicht absorbirt wird. Wenn man das Gas einige Zeit durch Schwefelsäure leitet, die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, sie der Destillation unterwirft und aus dem Destillate Propylalkohol mit Pottasche absondert, so zeigt der letztere alle Eigenschaften des primären Propylalkohols. Mit Jodwasserstoffsäure behandelt, giebt er ein Jodür, welches bei 101°—102° siedet. Die von V. Meyer und Locher[1]) für primäre Alkohole entdeckte Reaction wird von diesem Jodür deutlich herbeigeführt. Ausser Propylschwefelsäure entstehen beim Durchleiten von Trimethylen durch Schwefelsäure flüssige Kohlenwasserstoffe, welche sich auf der Oberfläche der Schwefelsäure sammeln. Die Reinheit des nach meiner Methode gewonnenen Trimethylens habe ich zu beweisen versucht durch die Quantität des Bromürs und Jodürs, welche man aus bestimmten Volumen des Gases bekommt. Zur Erlangung des Bromürs habe ich die Eigenschaft des Trimethylens benutzt, sich im Sonnenlichte leicht mit Brom zu verbinden. Eine Liter-

[1]) Ber. 1874, S. 1510.

flasche aus weissem Glase mit eingeschliffenem Stöpsel wurde mit Trimethylen gefüllt, 7—8 Grm. Brom hinzugefügt und den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Nach einer halben Stunde war die Reaction beendet. Der geringe Bromüberschuss bleibt ohne Einwirkung auf das gebildete Trimethylenbromid. Das auf diese Weise gewonnene Bromid ist sehr rein; es siedet bei 161°—165°. Die Bestimmung des Broms nach Carius im Bromür, welches nicht destillirt war, gab folgendes Resultat:

0,3905 Grm. gaben 0,729 Grm. AgBr, d. h. 79,43% Br; $C_3H_6Br_2$ enthält 79,19% Br.

Weiter gebe ich einige Daten über die Ausbeute des Bromürs und Jodürs, welche aus einem Liter Gas von Trimethylen gewonnen waren:

1. Ein Liter feuchtes Gas, bei 747 Mm. Druck und 24°, gab im Sonnenlichte 7,2 Grm. getrocknetes, aber nicht destillirtes Trimethylenbromid. Das Gas war gewonnen in Gegenwart von Weingeist.

2. Ein Liter feuchtes Gas, bei 745 Mm. Druck und 25°, gab im Sonnenlichte 7,09 Grm. Trimethylenbromid, welches getrocknet, aber nicht destillirt war. Das Gas war gewonnen durch Wechselwirkung von Trimethylenbromid, Wasser und Zinkstaub.

3. Zu einem Liter feuchten Gases, bei 750 Mm. Druck und 24°, welches in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel abgesperrt war, wurden 15 Ccm. rauchender Jodwasserstoffsäure hinzugefügt, und die Flasche während 48 Stunden im Dunklen aufbewahrt. Nach dieser Zeit goss ich in die Flasche ½ Lit. Wasser. Das ausgefällte Jodür wurde vom Wasser getrennt und getrocknet. Es wog 4,57 Grm. Das Jodür destillirte vollständig bei 101°—102° über. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,4825 Grm. gaben 0,669 Grm. AgJ, d. h. 74,93% Jod; C_3H_7J enthält 74,7% Jod.

Die von V. Meyer und Locher für primäre Alkohole entdeckte Reaction wurde gleichfalls durch dieses Jodür deutlich erzeugt.

Die Bestimmungen dieser Art, welche gewiss ohne Verluste nicht ausführbar sind, zeigen indess deutlich, dass das nach meiner Methode dargestellte Trimethylen keine fremden Gase in nennenswerther Menge enthält. Die nach der Methode von Hempel ausgeführte Bestimmung des

freien Wasserstoffs, welcher als Beimischung in dem Gase vorausgesetzt wurde, hat gezeigt, dass bei dreimaligem Ueberleiten des Trimethylens über oxydirtes Palladium eine Verringerung des Volums auf drei Hunderttheile eintritt. Weitere Versuche in dieser Richtung haben aber gezeigt, dass Trimethylen selbst von Palladium allmählich absorbirt wird.

Ich beabsichtige jetzt, wo ich im Besitz der Methode bin, leicht grössere Quantitäten des Trimethylens darstellen zu können, die Haloidsubstitutionsprodukte des Trimethylens, und aus letzteren weiter das Allylen von geschlossener Structur zu gewinnen. Ich habe auch Versuche begonnen, welche das Ziel haben, die Homologen des Trimethylens zu erhalten. Man kann z. B. von dem von Ladenburg erhaltenen Tetramethylendiamin, resp. Pentamethylendiamin ausgehen, diese in Glycole und dann in Bromüre verwandeln, auf die letzteren aber Zinkstaub und Weingeist einwirken lassen.

Ueber die Umlagerung des Trimethylenbromids in Propylenbromid:

von

Demselben.

Wenn man in ein Glasrohr 3 Grm. Bromaluminium und 30 Grm. Trimethylenbromid einschmilzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen lässt, so bekommt man statt des angewandten Bromids das isomere Propylenbromid. Die Reaction verläuft ganz analog, wie bei der Umlagerung des primären Propylbromids in secundäres Bromür.[1]) Beim Oeffnen des Rohrs bemerkt man einen Druck in Folge entweichenden Bromwasserstoffs; gleichzeitig bildet sich aus

[1]) Berr. 1883, S. 958 (Ref.)

Bromaluminium Kohlenwasserstoffbromaluminium. Es gelingt nicht, Bromacetol, $CH_3.CBr_2.CH_3$, aus Trimethylenbromid, wie auch aus Propylenbromid zu bekommen. Selbst beim Erhitzen von Bromaluminium mit Propylenbromid im Glasrohre bei 115°—120° erlitt Propylenbromid im Verlaufe von drei Stunden keine Umlagerung, obgleich auch in diesem Falle Bromwasserstoff, wie auch Kohlenwasserstoffbromaluminium sich bildeten.

Moskau, Landwirthschaftl. Academie zu Petrowskojé Rasumowskojé, $\frac{26. \text{ Juli}}{7. \text{ August}}$ 1887.

Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper;

von

W. Hentschel.

III. Abhandlung.[1])

Durch Chloriren von chlorameisensaurem Methyl hatte ich drei Stoffe erhalten, welche in den vorhergehenden Abhandlungen nur vorübergehend geschildert worden sind, deren genauere Beschreibung mir obliegt. Die Untersuchung dieser Substanzen ist eine lohnende; ich habe mich damit begnügt, dieselben mit einer Reihe von Körpern in Wechselwirkung zu bringen, ohne jedoch das Studium derselben zu erschöpfen. — Der als Verbindung $C_3H_9Cl_7O_8$ beschriebene Körper hat sich als gechlorter Kohlensäureäther von der Zusammensetzung $C_6H_7Cl_5O_6$ erkennen lassen; über diesen werde ich in Verbindung mit einer Reihe von gechlorten Abkömmlingen des Kohlensäureäthers berichten, welche in derselben Beziehung zu der Kohlensäure stehen, wie die Verbindung $C_4H_3Cl_5O_4$ zur Ameisensäure; solcher Abkömmlinge der Kohlensäure habe ich bereits vier untersucht; ich werde dann auch Gelegenheit nehmen, auf die allgemeinen Gesichtspunkte, welche sich an diesen Gegenstand knüpfen, einzugehen.

Perchlormethylformiat.

Ich hatte gelegentlich der Dampfdichtebestimmung dieses Körpers festgestellt, dass derselbe beim Erhitzen auf 300° allmählich in sein doppeltes Volumen Chlorkohlenoxyd zerfällt; dem entsprechend verhält er sich gegen manche Stoffe ebenso wie Phosgengas; im anderen Falle tritt ein Austausch eines Chloratomes gegen einwerthige Reste ein — der Aether verhält sich wie seine Stammsubstanz — der Chlorkohlensäureäther; in noch anderen Fällen erfährt er eine Zersetzung in folgendem Sinne:

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **36**, 99 u. 209.

$$Cl.CO.O.CCl_3 = CO_2 + CCl_4,$$

zur Bildung derjenigen Substanzen Anlass gebend, welche durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf das betreffende Reagenz entstehen. Das Verhalten des Aethers in der Wärme gab mir Anlass, der Frage näher zu treten, ob derselbe sich nicht bei höherer Temperatur glatt in Chlorkohlenoxyd überführen lasse, womit die Möglichkeit gegeben wäre, jederzeit einen ergiebigen Strom von Chlorkohlenoxyd zur Verfügung zu haben, was in Anbetracht der umständlichen Darstellungsart und unbequemen Aufbewahrungsweise dieses Körpers von Nutzen sein könnte.

Ich habe den Aether deshalb durch eine geeignete Vorrichtung in ein theilweise zur Rothgluth erhitztes Glasrohr tropfen lassen und mich überzeugt, dass die Zersetzung des Perchlormethylformiats in Chlorkohlenoxyd in der That sehr rasch und vollkommen erfolgt. Bei dieser Temperatur erleidet indessen das Chlorkohlenoxyd seinerseits sehr rasche Zersetzung in Kohlenoxyd und Chlor, so dass die Ausbeute an Chlorkohlenoxyd keine sehr glänzende ist; immerhin lässt sich dasselbe noch leicht verflüssigen. Bei dieser Darstellung von Chlorkohlenoxyd würde es sich empfehlen, das entstandene Gasgemenge noch durch einen Belichtungskolben zu leiten, damit die getrennten Antheile von Kohlenoxyd und Chlor wieder zu Phosgen zusammenträten.

Sehr widerstandsfähig ist Perchlormethylformiat gegen Oxydationsmittel; um dasselbe zu verändern bedarf es beispielsweise eines andauernden Kochens mit höchst concentrirter Salpetersäure, wobei Ströme rothbrauner Gase entweichen. Die klare, wenig gefärbte Lösung hinterlässt nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade keinen Rückstand. Es ist anzunehmen, dass das Perchlormethylformiat bei diesem Vorgang durch Hinzutritt der Elemente des Wassers zu Kohlensäure verbrennt:

$$C_2O_2Cl_4 + 2H_2O = 2CO_2 + 4HCl,$$

eine Zersetzung, welche viel leichter unter dem unmittelbaren Einflusse von Wasser erfolgt; jedenfalls geht der Zersetzung durch Salpetersäure ein Zerfall der letzteren in Wasser, Untersalpetersäure und Sauerstoff voraus.

Eine sehr schöne Zersetzung erfährt der erschöpfend gechlorte Ameisensäureäther unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid, ein Vorgang, zu dessen Beobachtung ich durch die Untersuchung der Einwirkung von Perchlormethylformiat auf Benzol gelangt bin. Dieser Process vollzieht sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ähnlich wie die Friedel und Crafts'sche Benzophenonsynthese, führt aber zu ganz anderen Produkten, als jene Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol. Die Bildung dieser Stoffe kann nur so gedacht werden, dass derselben ein Zerfall von Perchlormethylformiat in Chlorkohlenstoff und Kohlensäure vorausgeht. Dies führte mich zu dem Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Perchlormethylformiat. Ich liess das letztere durch einen Scheidetrichter in eine mit dem Chlorid beschickte Retorte tropfen, wobei für gehörige Rückflusskühlung gesorgt war; es trat eine ausserordentlich lebhafte Wirkuug ein; die Wärmebildung war so stark, dass sich an der Stelle, wo die Flüssigkeit auf das Aluminiumchlorid tropfte, eine Verkohlungszone bildete, und zwar namentlich zu Beginn des Vorganges, so lange das Chlorid noch nicht gehörig durchfeuchtet war. Die im Kölbchen sich ansammelnde Flüssigkeit befindet sich so lange im Sieden, als der Zufluss von Formiat fortgesetzt wird, während gleichzeitig Ströme von Kohlensäure aus dem Kühler entweichen. Der Process kann beliebig lange fortgesetzt werden, da das Aluminiumchlorid scheinbar unverändert bleibt, und die Zersetzung des Formiats erfolgt fast augenblicklich. Ich habe mich auch davon überzeugt, dass ausserordentlich geringe Mengen Aluminiumchlorid beträchtliche Mengen von Formiat zu zersetzen im Stande sind, und wenn der Herabminderung der Menge des ersteren eine Grenze gesetzt ist, bei welcher keine vollkommene Zersetzung von Perchlormethylformiat mehr erfolgt, so bliebe noch die Frage offen, ob nicht geringe Verunreinigungen des Formiats oder Feuchtigkeit eine bestimmte Menge Aluminiumchlorid ausser Thätigkeit setzen, und ob nicht, die Abwesenheit aller Fremdstoffe vorausgesetzt, eine beschränkte Menge Aluminiumchlorid jede beliebige Menge Perchlormethyl-

formiat in Chlorkohlenstoff überzuführen vermag. Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass 0,01 Grm. $AlCl_3$ nicht ausreichend war, um 20 Grm. Perchlormethylformiat zu zersetzen; es trat in diesem Falle zwar eine Gasentwicklung von der Oberfläche des Chloridkörnchens aus ein, dieselbe hörte aber nach einigen Stunden auf, während sich das Chlorid gleichzeitig in zarte Flocken zertheilt hatte. Setzte ich aber noch 0,1 Grm. Aluminiumchlorid zu diesem Gemenge von 20 Grm. Perchlormethylformiat und 0,01 Grm. Chlorid, so erfolgte eine heftige, ja explosionsartige Einwirkung, und die Umsetzung war nach ganz kurzer Zeit vollzogen.

Das entstandene Oel kann aus dem Wasserbade von dem unveränderten Aluminiumchlorid abgetrieben werden, einfacher ist es Wasser zuzusetzen, das spec. schwere Oel von der darüber stehenden Aluminiumlösung zu trennen, dasselbe zur Entfernung von Salzsäure und Spuren von Chlorkohlenoxyd mit Kalilauge durchzuschütteln, mehrmals zu waschen, und das getrocknete Oel zu destilliren. Es siedet ganz beständig bei 76° (uncorr.), man erhält eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen eindringend ätherischen, an Chloroform erinnernden Geruch besitzt, und welche auf Grund der weiter unten angeführten Chlorbestimmung als reiner Chlorkohlenstoff: CCl_4 anzusehen ist, dessen Entstehung aus Perchlormethylformiat nach der folgenden Gleichung gedacht werden muss:

$$C_2O_2Cl_4 = CO_2 + CCl_4.$$

Zur Darstellung desselben ergiebt sich nach dem Vorstehenden das folgende Verfahren: Aluminiumchlorid (1 Thl.) wird am Rückflusskühler tropfenweise mit (50 Thln.) Perchlormethylformiat versetzt; die während des Zutropfens beständig siedende Flüssigkeit erkaltet, sobald kein Formiat mehr zutropft. Behufs Lösung des Chloraluminiums wird die gebildete Flüssigkeit mit Wasser, dann mit Kalilauge und abermals mit Wasser durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Ohne viel Sorgfalt auf die Ausbeute zu verwenden, erhielt ich aus 50 Grm. Perchlormethylformiat

nach diesem Verfahren 38 Grm. Chlorkohlenstoff, was 96% der berechneten Ausbeute entspricht.

0,2176 Grm. Substanz gaben nach dem Erhitzen mit conc. Salpetersäure auf 180° eine Chlorsilberfällung von 0,8132 Grm., entspr. 0,2011 Grm. oder 92,45% Cl; für CCl_4 berechnen sich 92,2% Cl.

Die nachstehenden Wechselwirkungen von Perchlormethylformiat habe ich im Hinblick auf das verwandte Chlorkohlenoxyd vorgenommen und mich deshalb auf die Untersuchung der Einwirkung derjenigen einfachen Stoffe beschränkt, deren Verhalten gegen jenes schon klar gelegt ist.

Ammoniak und Perchlormethylformiat. Die Cahours'sche Angabe, dass durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Perchlormethylformiat Trichloracetamid entsteht, muss mit den übrigen auf diesen Gegenstand sich beziehenden Angaben Cahours' berichtigt werden. Bei dieser sehr heftigen Einwirkung entsteht keine Spur eines in Wasser unlöslichen Körpers, und es unterliegt keinem Zweifel, dass dieselbe unter Bildung von Salmiak und Harnstoff stattfindet; da die klare ammoniakalische Lösung aber auf Zusatz von Säure eine geringe Kohlensäureentwicklung zeigt, so ist anzunehmen, dass auch das Wasser einen geringen Antheil an der Zersetzung nimmt und zur Bildung einer gewissen Menge kohlensauren Ammoniaks Anlass giebt.

Ebenso wirkt trocknes Ammoniakgas ein; unter heftiger Erwärmung kleidet sich der Kolben, in welchem das Perchlormethylformiat der Einwirkung des Gases ausgesetzt wird, mit einer Schicht eines weissen krystallinischen Pulvers aus, welches sich nach Beendigung des Vorganges herausschütteln lässt. Aus 10 Grm. Perchlormethylformiat waren 10 Grm. davon gebildet worden. Dasselbe löste sich in Wasser vollkommen klar auf. Auf Zusatz von Barythydrat entstand keine Trübung in dieser Lösung; beträchtliche Mengen von kohlensaurem Baryt scheiden sich aber aus, wenn man diese klare Flüssigkeit mit ammoniakalischer Baryumchloridlösung auf 220° erhitzt, woraus auf die Anwesenheit von Harnstoff geschlossen werden darf.

Anilin und Perchlormethylformiat. Die Wechselwirkung ist eine äusserst lebhafte. Bei Anwendung von Aether als Lösungsmittel erhält man neben salzsaurem Anilin eine auch in Wasser unlösliche Ausscheidung, welche nach wiederholtem Auskochen mit Wasser bei 234° schmilzt. Ein Theil desselben Körpers bleibt in der ätherischen Lösung, sich beim Stehen derselben in Nadeln ausscheidend — Schmelzp. 234°. Die Wechselwirkung der beiden Stoffe kann auch so vorgenommen werden, dass man dieselben durch Schütteln in Wasser vertheilt und die Gemenge zusammenbringt und zwar im Verhältniss von 8 Mol. Anilin zu 1 Mol. Perchlormethylformiat; ich habe einen Ueberschuss von Anilin angewendet und denselben nachher durch Salzsäure in Lösung gebracht. Die so gewonnene, mehrmals ausgekochte, krystallinische Ausscheidung hatte den Schmelzp. 234°—235°; bekanntlich entsteht aus Anilin und Chlorkohlenoxyd unter denselben Bedingungen ebenfalls Carbanilid, Schmelzp. 235°, während Chlorkohlenoxyd über trocken erhitztes Carbanilid geleitet — Phenylcyanat erzeugt.

Carbanilid. Dasselbe setzt sich beim Erwärmen mit Perchlormethylformiat theilweise in isocyansaures Phenyl um; mit dem abgespaltenen Chlorwasserstoffgas entweichen aber gleichzeitig Ströme von Chlorkohlenoxyd, so dass die Ausbeute an Carbanil nur eine sehr geringe ist. Nach wiederholtem Erwärmen von 20 Grm. Carbanilid mit je 10 Grm. Perchlormethylformiat bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung hatten sich nur 7,5 Grm. Carbanil gebildet (vom Siedep. 160°—163°).

Phenylcyanat. Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass Perchlormethylformiat keine Wirkung auf Phenylcyanat ausübt, diese Wirkung tritt aber ein, wenn dem Gemisch beider Körper Aluminiumchlorid zugesetzt wird; es entsteht eine rothbraune Schmelze, welche, mit Wasser ausgelaugt, ein rothes, glänzendes Gerinsel hinterlässt, das in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist, und dessen wässrige Lösung eine beständige rubinrothe Färbung auf thierischer und pflanzlicher Faser erzeugt. Die dem Farbstoff entsprechende Farbbase entsteht auf Zusatz von Aetzlauge

zu der wässrigen Lösung des Farbstoffs in farblosen Flocken, welche sich beim Trocknen an der Luft roth anfärben. — Da derselbe Farbstoff sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Phenylcyanat und Aluminiumchlorid bildet, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Bildung des Farbstoffs die von Chlorkohlenstoff vorausgeht. Da der erstere sonach kein unmittelbarer Abkömmling des Ausgangskörpers ist, so übergehe ich denselben hier.[1])

Benzol. Im geschlossenen Rohr mit Perchlormethylformiat erhitzt erfährt dasselbe keine Veränderung; bei 150° zerfällt zwar das Formiat in Chlorkohlenoxyd, es entsteht hierbei aber weder Benzoylchlorid noch Benzophenon; die Benzollösung enthielt ausser einer geringen Menge unveränderten Perchlormethylformiats keinen höher siedenden Körper. Der letzte im Siedekölbchen verbleibende Tropfen löste sich in verdünnter Natronlauge klar auf und schied auf Zusatz von Salzsäure keine Benzoësäure ab, auch durch Aether konnte dieser Lösung keine Benzoësäure entzogen werden.

Ganz anders verhält sich das Gemenge der beiden Körper beim Eintragen von Aluminiumchlorid, wobei ich zuerst, ohne Kenntniss der eigenthümlichen Zersetzung, welche das Perchlormethylformiat unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid erfährt, die Bildung von Benzophenon vermuthete. Ich habe diesen Körper aber trotz wiederholter Ausführung dieses Versuches nicht auffinden können; dagegen bildet sich eine einheitliche Substanz, in welcher ich mit ziemlicher Sicherheit Triphenylcarbinolchlorid $C.Cl.(C_6H_5)_3$ erkannt zu haben glaube, und dessen durch Einwirkung von Wasser einerseits, von Alkohol andererseits entstehende Abkömmlinge, Triphenylcarbinol und Triphenylcarbinoläther, ich analysirt habe.

Ich habe den Process in folgender Weise ausgeführt: 50 Grm. Aluminiumchlorid und 200 Grm. Benzol wurden

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei nur noch bemerkt, dass Aluminiumchlorid auch für sich sehr heftig auf Carbanil einwirkt, zur Bildung eines gelben, amorphen Körpers Anlass gebend.

am Rückflusskühler ganz allmählich mit 50 Grm. Perchlormethylformiat versetzt. Das Benzol gerieth in heftiges Sieden, während sich Ströme von Chlorwasserstoffgas entwickelten; das Aluminiumchlorid schmolz zu einem dunkelbraunen Oel, welches sich wenigstens nach dem Erkalten von der Benzolschicht trennte; zum Schluss habe ich die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch Salzsäurenebel aus dem Kühler entwichen. Nach dem Erkalten wurde allmählich Wasser zugetropft, wobei das Benzol wieder ins Sieden gerieth. Die mehrfach mit Wasser ausgeschüttelte Benzolschicht hinterliess beim Verdunsten reichliche Krystallmassen, welche aber eine schmierige Beschaffenheit besassen, und die ich deshalb gleich in einige gut krystallisirende Abkömmlinge übergeführt habe.

Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt diese Substanz anfangs, um bei einige Zeit lang fortgesetztem Kochen wieder zu erstarren: man erhält eine knollige, krystallinische Masse, welche zerrieben und bis zur Entfernuug aller Salzsäure ausgewaschen wurde. Das so gewonnene röthlich gefärbte, krystallinische Pulver schmilzt bei 150°—155°. In alkoholischer Lösung, durch Thierkohle entfärbt, krystallisirt dasselbe aus heiss gesättigter Lösung in glänzenden, sechsseitigen Plättchen vom Schmelzp. 156°—157°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen diese Krystalle bei 159° und bilden ein blendend weisses, schuppiges und glänzendes Krystallpulver, welches in Wasser, in Alkalien und in verdünnten Säuren unlöslich und beständig ist, sich in conc. Schwefelsäure unzersetzt löst, durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt wird und aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln — wie Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Aether, Benzol — in den glänzenden, sechsseitigen Plättchen, wie aus Alkohol krystallisirt. Die aus Alkohol krystallisirte Substanz siedet unter theilweiser Verkohlung weit über 300°; das gelbliche, krystallinisch erstarrte Destillat scheidet aus Alkohol die unveränderten Plättchen (Schmelzp. 156° bis 157°) aus.

Die chlorfreie Substanz gab bei wiederholten Verbrennungen die folgenden Resultate:

1. 0,3890 Grm. Subst., Schmelzp. 156°—157° gaben, 1,2481 Grm. CO_2 und 0,2165 Grm. H_2O, entsprechend 0,3404 Grm. oder 87,47% C und 0,0240 Grm. oder 6,18% H.

2. 0,1642 Grm. Subst. (Schmelzp. 157°), welche durch Umkrystallisiren, Destilliren und abermaliges wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt worden war, lieferten 0,5256 Grm. CO_2 und 0,0975 Grm. H_2O, entsprerhend 0,1433 Grm. oder 87,29% C und 0,0108 Grm. oder 6,60% H.

3. 0,1481 Grm. Subst. (Schmelzp. 159°) lieferten 0,4736 Grm. CO_2 und 0,0878 Grm. H_2O, entsprechend 0,1292 Grm. oder 87,21% C und 0,0097 Grm. oder 6,58% H.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O$:		Gefunden:	
C	87,69%	87,17	87,29	87,21%
H	6,16 „	6,18	6,60	6,58 „
O	6,15 „	6,35	6,11	6,21 „

Wenn es sonach kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass man es mit Triphenylcarbinol zu thun hat, so kann man voraussetzen, dass das Produkt der Einwirkung von Perchlormethylformiat auf Benzol mit dem von Fischer aus Triphenylcarbinol und Fünffachchlorphosphor dargestellten Triphenylcarbinolchlorid gleich ist, und dass das letztere nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_2O_2Cl_4 + 3C_6H_6 = CO_2 + 3HCl + C.Cl.(C_6H_5)_3.$$

Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, müsste beim Kochen des schmierigen Rohproduktes mit Alkohol Triphenylcarbinoläther entstehen; das ist in der That der Fall; nach kurzem Kochen mit Alkohol scheidet die Lösung derbe, zweiseitig zugespitzte Krystalle vom Schmelzp. 77° bis 78° aus. Hemilian giebt den Schmelzp. des Aethyläthers auf 78° an.

Es wurde folgende Zusammensetzung für die chlorfreie Substanz ermittelt:

1. 0,2736 Grm. Subst. (Schmelzp. 77°—78°) lieferten 0,8742 Grm. CO_2 und 0,1717 Grm. H_2O, entsprechend 0,2384 Grm. oder 87,14% C und 0,0191 Grm. oder 6,97% H.

2. 0,1429 Grm. Subst. (Schmelp. 78°) lieferten 0,4570 Grm. CO_2 und 0,0966 Grm. H_2O, entsprechend 0,1246 Grm. oder 87,29% C und 0,0107 Grm. oder 7,51% H.

	Berechnet für: $C_{21}H_{20}O = C_{19}H_{15} . OC_2H_5$	Gefunden:	
C	87,5 %	87,14	87,29 %
H	6,9 „	6,97	7,51 „
O	5,55 %	5,89	5,20 „

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, geht der Triphenylcarbinoläthyläther in das Carbinol, Schmelzp. 159°, über; ganz wie zu erwarten war.

Alkohol und Perchlormethylformiat. Schon in einer früheren Abhandlung hatte ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Perchlormethylformiat auf Alkohol ein Oel von wechselndem Chlorgehalt entsteht. Da dasselbe bei der Destillation eine Zersetzung erleidet, so kann der Wechsel in der Zusammensetzung der Substanz nicht Wunder nehmen; aber auch der keiner Destillation unterworfene Rohkörper ist kein reines Trichlormethylcarbonat, wie ich mich durch eine Chlorbestimmung überzeugt habe. Derselbe enthielt 50,38 % Chlor, während sich für $C_3H_3Cl_3O_3 = CO . OCH_3 . OCCl_3$ 55,03 % Chlor berechnen. Sehr leicht gelingt die Reinigung dieses Körpers im luftverdünnten Raum: bei 42 Mm. Barometerstand gewinnt man eine bei 91° siedende, wasserklare Flüssigkeit, welche einen Chlorgehalt von 55,15 % besitzt.[1])

0,1809 Grm. Subst. lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,4015 Grm. AgCl, entsprechend 0,0993 Grm. oder 55,15 % Cl.

0,2471 Grm. Subst. gaben beim Verbrennen über chromsaurem Blei 0,1688 Grm. CO_2 und 0,042 Grm. H_2O, entsprechend 0,046 Grm. oder 18,59 % C und 0,0046 Grm. oder 1,88 % H.

	Berechnet für $C_3H_3Cl_3O_3$:	Gefunden:
C	18,60 %	18,59 %
H	1,55 „	1,88 „
Cl	55,03 „	55,15 „
O	24,82 „	24,38 „

Näheres über diese Substanz werde ich in Zusammenhang mit den gechlorten Kohlensäureäthern mittheilen; ich

[1]) Der bei 70°—90° übergehende Vorlauf wurde im geschlossenen Rohr mit Methylalkohol auf 150° erhitzt; das durch Wasser ausgefällte Oel (Siedep. 90°—95°) war chlorfrei und zeigte den feinen ätherischen Geruch von Methylcarbonat.

führe nur an, dass dieselbe beim Chloriren in eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_3HCl_5O_3$ (Pentachlormethylcarbonat, Siedep. 132° bei 60 Mm. Druck) und bei erschöpfendem Chloriren in Perchlormethylcarbonat, Schmelzp. 78°, übergeht.

Phenol. Beim Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von 4 Mol. Phenol in 1 Mol. Perchlormethylformiat beobachtete ich eine lebhafte Einwirkung. Eine Zeitlang entwickelten sich Ströme von Chlorwasserstoffgas, und die Flüssigkeit, welche sich anfangs carminroth gefärbt hatte, erstarrte sehr bald zu einem ziegelrothen Brei. Diese Farbstoffbildung ist indessen eine nebensächliche, offenbar durch theilweise Spaltung von Perchlormethylformiat in Kohlensäure und Chlorkohlenstoff bewirkt; in der Hauptsache wirkt das Formiat wie Chlorkohlenoxyd, d. h. es bildet Diphenylcarbonat.

Nachdem ich die Schmelze noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt hatte, bis keine Salzsäurenebel mehr auftraten, kochte ich dieselbe mit Wasser aus. Ich erhielt nach dem Erkalten ein krystallinisches Gerinsel, welches unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 78° ausfielen, die, noch durch Farbstoff verunreinigt, sich an der Luft röthlich färbten, im Uebrigen aber das Verhalten des kohlensauren Diphenyläthers zeigten, unter Anderem unzersetzt bei etwa 303° siedeten.

Bei der Heftigkeit, mit welcher die Zersetzung des Perchlormethylformiats unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid erfolgt, kann die Nebenreaktion, welche zur Bildung von Phenolfarbstoff führt, nicht Wunder nehmen, wenn auch der Hydroxylwasserstoff in seiner Verwandtschaft zu den lose gebundenen Chloratomen im Perchlormethylformiat diese Farbstoff (Aurin)-Bildung sehr in den Hintergrund drängt. — Nach den Beobachtungen, die ich über das Verhalten von Chlorkohlenoxyd gegen wässrige Phenolnatriumlösungen gemacht habe, lag es nahe, auch den erschöpfend gechlorten Ameisensäureäther mit solcher Lösung in Wechselwirkung zu bringen. Der Vorgang, welcher sich hierbei abspielt, rief deshalb mein Interesse hervor, weil ich mich sofort über-

zeugte, dass man es durch denselben in der Hand hat, nicht nur den kohlensauren Diphenyläther, sondern auch das chlorkohlensaure Phenyl darzustellen, welches bisher nicht rein gewonnen worden ist. Um zu demselben zu gelangen, braucht man bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf Perchlormethylformiat nur die Menge des ersteren entsprechend zu beschränken. Ich habe die beiden folgenden Versuche ausgeführt.

Ein Molekül Perchlormethylformiat zu einer 10proc. Lösung von Phenolnatrium gesetzt, welche 4 Mol. dieses Körpers enthält, und gehörig durchgeschüttelt, giebt eine stechend riechende, ölige Ausscheidung, welche bei fortgesetztem Schütteln nach dem Erkalten der erwärmten Flüssigkeit allmählich krystallinisch erstarrt, während an die Stelle des stechenden Geruchs der nicht unangenehme ätherische von kohlensaurem Diphenyläther getreten ist. Nach dem Zerreiben mit Natronlauge und gehörigem Auswaschen krystallisirt diese Ausscheidung aus Alkohol in den bekannten schönen Krystallnadeln vom Schmelzp. 78°, welchen Schmelzpunkt auch Kempf für kohlensauren Phenyläther angiebt.

Ganz anders verlief der Vorgang beim Durchschütteln von genau 1 Mol. Perchlormethylformiat mit 2 Mol. Phenolnatrium (ebenfalls in 10proc. wässriger Lösung). Die ölige Ausscheidung zeigte jetzt auch nach tagelang fortgesetztem, zeitweiligem Durchschütteln keine Neigung zum Erstarren und blieb mit dem widerwärtigen Geruch behaftet. Dieselbe wurde ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destilliren, wobei die Substanz theilweise in Chlorkohlenoxyd und kohlensauren Diphenyläther zerfällt, siedet dieselbe bei 187° (uncorr.). Eine Chlorbestimmung überzeugte mich, dass in der That der erwartete Körper vorlag.

0,1436 Grm. Subst. ergaben 0,1278 Grm. AgCl, oder 0,0316 Grm. Cl oder 22,02% Chlor, während sich für $Cl.CO.O.C_6H_5$ 22,68% Chlor berechnen.

Nach demselben Verfahren habe ich chlorkohlensaures und kohlensaures Guajacol dargestellt; das erstere zerfällt beim Destilliren in Chlorkohlenoxyd und Guajacolcarbonat, das letztere siedet etwa bei 360°.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Perchlormethylformiat. Durch Vereinigung von Chlorkohlenoxyd mit Aethylen hat Lippmann β-Chlorpropionylchlorid erhalten; ich konnte keine Einwirkung von Perchlormethylformiat auf Aethylen erzielen, ebensowenig auf Amylen, welches ich mit jenem Körper im geschlossenen Rohr auf 100° und 200° erhitzt habe. Das Perchlormethylformiat zerfiel in letzterem Falle in Chlorkohlenoxyd, ohne dass sich ein weiteres Säurechlorid gebildet hatte; nur Spuren eines in Wasser unlöslichen, aromatisch riechenden Oeles traten hierbei auf.

Jena, im September 1887.

Ueber die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bleiröhren[1]);

von

Max Müller.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Seit Jahren tauchen mit einer gewissen Regelmässigkeit in der Literatur Mittheilungen auf, welche scheinbar unerklärliche Zerstörungen von bleiernen Wasserleitungsröhren registriren. Ebenso häufig werden, wie kürzlich aus Dessau, Gerüchte in Umlauf gesetzt, wonach Vergiftungsfälle durch einen Bleigehalt des Leitungswassers herbeigeführt sein sollen. Am häufigsten ist es beobachtet worden, dass bleierne Röhren, die mit Kalk verputzt oder in Cement eingemauert waren, sich in oft ganz kurzer Zeit total corrodirt erwiesen. Die Röhren waren entweder ganz

[1]) Bei Ausführung eines Theiles nachstehender Arbeit war mir Herr Max Busch in dankenswerther Weise behülflich.

gleichmässig angegriffen oder nur an einzelnen Stellen auffällig zerstört. Die Substanz des Bleis, zuweilen fast völlig verschwunden, war in anderen Fällen in eine mürbe weisse oder rothe Materie verwandelt worden.

Bei der ausgedehnten Verwendung bleierner Röhren als Zuleitungen für Wasser beanspruchen diese Erscheinungen ein hervorragendes hygienisches und technisches Interesse, und kann es daher nicht Wunder nehmen, wenn zahlreiche Chemiker bemüht waren, die Einwirkung des Wassers auf Blei zu studiren, um der Ursache der Zerstörungen dieser Art auf die Spur zu kommen.

Leider ist durch die vielen Arbeiten, welche in dieser Richtung ausgeführt worden sind, das Gewünschte nicht erreicht worden. Während Graham, Miller und Hofmann fanden, dass ein weiches Wasser in Berührung mit Blei kaum davon etwas aufnimmt und schwefelsaure Salze die auflösende Wirkung des Wassers auf Blei nicht beeinflussen, behauptet Fr. Cr. Calvert, dass gerade weiches Wasser Blei stark angreife und zwar in einer unter Umständen der Gesundheit höchst nachtheiligen Weise. Andere Beobachter constatiren ausdrücklich, dass schwefelsaure Salze, speciell der im Wasser gelöste Gyps, das Blei wirksam vor Angriffen schütze u. s. f.

Bei allen Untersuchungen über diesen Gegenstand sind die im Wasser gelösten Gase entweder gar nicht, oder doch nur sehr unvollkommen, nie aber quantitativ berücksichtigt worden. Es lag daher nahe, den hier in Frage kommenden Gasen, speciell der Kohlensäure und dem Sauerstoff, entsprechende Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Es ist eine bekannte, sehr auffällige Erscheinung, dass blanke Bleibleche von reinem destillirten Wasser äusserst stark angegriffen werden. Schon nach ganz kurzer Dauer der Einwirkung trübt sich das Wasser und es setzt sich ein ziemlich voluminöser, weisser Niederschlag zu Boden, der Wasser, Kohlensäure und Bleioxyd enthält. Schon Stallmann[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass die ver-

[1]) Dingler's pol. Journ. 180, 366.

schiedenen Fractionen der Destillation ungleich auf Blei reagiren. Nach Stallmann sollen die ersten Fractionen stark angreifen, die letzten dahingegen nicht. Er schreibt das verschiedene Verhalten einem geringen Ammoniakgehalte des Wassers zu.

Die von mir angestellten Versuche haben zwar auch ergeben, dass die zu verschiedenen Zeiten aufgefangenen Destillate Blei ungleich angreifen, aber ich bin durch meine Untersuchungen zu einem entgegengesetzten Resultate gekommen. Gleichgültig welches Wasser ich auch der Destillation unterwarf, ob unser ammoniakhaltiges Wasser der Oker, oder das ammoniakfreie Brunnenwasser des hiesigen Polytechnikums, stets griffen die zuerst übergehenden Antheile hineingelegte Bleistreifen sichtlich nicht an, erst die später übergehenden Destillate liessen eine mehr oder weniger starke Einwirkung erkennen.

Zu den Versuchen wurden sorgfältig gereinigte und polirte Streifen von reinstem Walzblei benutzt, das zu untersuchende Wasser in eine mit Glasstöpsel zu verschliessende $^1/_2$ Literflasche gefüllt und die Bleistreifen hineingeworfen. Durch den gut eingeriebenen Stöpsel wurde, wenn nöthig, die Einwirkung der atmosphärischen Luft nach Möglichkeit abgehalten.

Von dem hiesigen Flusswasser (Oker) wurde etwa $^1/_3$ Cubikm. der Destillation unterworfen und die zuerst, in der Mitte und am Ende übergehenden Antheile in kleinen Portionen, ca. 5 Lit., gesondert aufgefangen. Sämmtliche drei Destillate wurden auf Ammoniak und gelöste Gase untersucht. Das der Destillation unterworfene Flusswasser enthielt 0,00015% Ammoniak.

Destillat I:

Ammoniak = 0,00115%.

Gelöste Gase (reduc. auf 0° und 760 Mm. Hg).

Gesammt-Volumen	= 2,04	Vol. %
Kohlensäure	= 1,159	„ „
Sauerstoff	= 0,269	„ „
Stickstoff (Diff.)	= 0,612	„ „

Destillat II:

Ammoniak = 0,0001 %.

Gelöste Gase (reducirt).

Gesammt-Volumen	= 1,196	Vol. %
Kohlensäure	= 0,178	„ „
Sauerstoff	= 0,316	„ „
Stickstoff (Diff.)	= 0,702	„ „

Destillat III:

Ammoniak = 0,00008 %.

Gelöste Gase (reducirt).

Gesammt-Volumen	= 0,77	Vol. %
Kohlensäure	= 0,025	„ „
Sauerstoff	= 0,232	„ „
Stickstoff	= 0,513	„ „

Diese Ergebnisse lehren deutlich, dass sowohl das Ammoniak, als auch die Kohlensäure des der Destillation unterworfenen Wassers zum allergrössten Theile in den ersten Portionen des Destillates enthalten sind. Sauerstoff und Stickstoff sind erst von dem erkalteten Destillate, als dieses in dünnem Strahle in die vorgelegte Flasche lief, nachträglich wieder aufgenommen worden. Diese Wiederaufnahme erfolgt nach dem Auskochen und Erkalten des Wassers ganz ausserordentlich schnell. Es wurden 4 Lit. destillirtes Wasser auf etwa 3 Lit. eingekocht und der Rest im Freien schnell abgekühlt. Die Abkühlung dauerte etwa 1 Stunde. Das Wasser zeigte, sofort der Untersuchung unterworfen, bereits wieder einen erheblichen Gehalt an gelöster Luft. Die Analyse ergab:

Gelöste Gase (reducirt).

Gesammt-Volumen	= 0,797	Vol. %
Kohlensäure	= 0,04	„ „
Sauerstoff	= 0,236	„ „
Stickstoff (Diff.)	= 0,514	„ „

Man sieht also, dass ausgekochtes und wieder erkaltetes Wasser keineswegs frei von Sauerstoff ist, sofern während des Abkühlens der Zutritt der Luft nicht abgehalten wird.

Als nun Bleistreifen in der oben angegebenen Art und

Weise mit den soeben erwähnten drei Destillaten in Berührung gebracht wurden, zeigten sich nachfolgende Erscheinungen:

Destillat I liess nach 24 Stunden kaum einen Angriff erkennen. Das Blei hatte sich mit einer dünnen, grauen Haut bedeckt, das Wasser aber war völlig klar geblieben.

Destillat II und III zeigten nach 24 Stunden einen deutlichen Angriff. Das Wasser war getrübt und die Bleche sichtlich angegriffen. Immerhin war die Corrosion nicht so stark, als erfahrungsmässig destillirtes Wasser diese in derselben Zeit zu bewerkstelligen vermag.

Der Grund, weshalb Destillat I sich gegen Blei ziemlich indifferent verhielt, kann einerseits in dem Ammoniakgehalte, andererseits in der Kohlensäuremenge, resp. in einer Zusammenwirkung beider gesucht werden.

Es wurde daher, um hierüber Klarheit zu gewinnen, in derselben Weise ammoniakfreies Brunnenwasser der Destillation unterworfen und wiederum, in gleicher Art und Menge, drei Proben des Destillates, (im Anfange, Mitte und Ende) aufgefangen.

Destillat I enthielt an gelösten Gasen (reducirt):

Gesammt-Volumen	= 2,661	Vol. %
Kohlensäure	= 2,030	„ „
Sauerstoff	= 0,198	„ „
Stickstoff (Diff.)	= 0,433	„ „

Destillat II:

Gesammt-Volumen	= 1,312	Vol. %
Kohlensäure	= 0,218	„ „
Sauerstoff	= 0,356	„ „
Stickstoff	= 0,738	„ „

Destillat III:

Gesammt-Volumen	= 1,047	Vol. %
Kohlensäure	= 0,069	„ „
Sauerstoff	= 0,341	„ „
Stickstoff	= 0,637	„ „

Während nun wiederum Destillat I binnen 24 Stunden auf Bleistreifen keinen erkennbaren Angriff zeigte, das Blei

sich nur mit einem festhaftenden Ueberzuge bedeckt hatte, griffen Destillat II und III energischer an. Augenscheinlich der stärkste Angriff wurde bei Destillat II beobachtet. Binnen 24 Stunden hatte sich am Boden der Flasche ein nicht unbedeutender, weisser, voluminöser Bodensatz gebildet und zwar quantitativ bedeutender als bei Destillat III.

Diese Beobachtungen konnten zu der Schlussfolgerung verleiten, dass ein bestimmter Kohlensäuregehalt des Wassers einen wirksamen Schutz abgiebt, um Blei vor Zerstörungen zu bewahren. Das Metall überzieht sich mit einer fest adhärirenden Haut von Carbonat die natürlich nur bei Gegenwart von Sauerstoff sich bilden kann. Indessen ist dieser Schutz nur scheinbar; zwar ist keine Zerstörung durch Bildung eines weissen Zersetzungsproduktes sichtlich wahrnehmbar, dafür geht aber, wie weiter unten speciell besprochen werden soll, Blei in die wässrige Lösung.

Die beobachtete Erscheinung, dass Destillat II, bei fast gleichem Gehalte an gelöstem Sauerstoff wie Destillat III, aber höherer Kohlensäuremenge, sichtlich stärker angreift, deutet darauf hin, dass ein nicht allzu geringer Kohlensäuregehalt diese Art des Angriffs wesentlich befördet.

Reines, kohlensäurefreies, aber sauerstoffhaltiges destillirtes Wasser verhält sich zwar nicht ganz indifferent gegen Blei, greift aber doch nur sehr langsam und schwach an.

Reines destillirtes Wasser wurde bis zur stark alkalischen Reaction mit Barytwasser versetzt, und, um Spritzwasser zurückzuhalten, unter Anwendung eines Fractionirrohres der Destillation unterworfen. Die gut abgeschlossene Vorlage stand mit einem Natronkalkthurme in Verbindung, damit nachträglich keine Kohlensäure aufgenommen werden konnte. Durch das Destillat wurde schliesslich einige Zeit absolut kohlensäurefreie Luft aspirirt, um Sauerstoff wieder zuzuführen.

Es wurden Bleistreifen mit diesem Wasser übergossen und der Luft zu dem Inneren des Kolbens nur durch einen mit Natronkalk gefüllten Cylinder Zutritt gestattet. Die Einwirkung der Kohlensäure war somit ausgeschlossen. Erst nach längerer Zeit war ein schwacher Angriff wahrnehmbar;

das Wasser trübte sich ganz schwach unter Bildung eines quantitativ geringen weissen Körpers, der sich in dem Wasser lange schwebend erhielt. Selbst nach langem Stehen war keine merkliche Zunahme des Angriffs wahrnehmbar. Als aber der Stopfen von dem Kolben entfernt und die Luft ungehindert einwirken, Kohlensäure also in geringer Menge von dem Wasser aufgenommen werden konnte, bildete sich schon nach ganz kurzer Zeit ein starker, weisser, voluminöser Niederschlag. Ein Wasser, welches nur Sauerstoff gelöst enthält, greift also das Blei nur mässig an, während durch das Hinzutreten geringer Mengen Kohlensäure eine schnelle und weitgehende Corrosion erfolgt.

Um nun zu ermitteln, in welchem Mengenverhältnisse Kohlensäure im Wasser enthalten sein muss, um mit dem Wasser in Berührung kommendes Blei vor Angriffen sichtbarer Art zu schützen, wurden Wasserproben von bekanntem und gleich bleibendem Sauerstoffgehalte mit verschiedenen Mengen Kohlensäure versetzt. Es wurde dieses in der Weise bewerkstelligt, dass bei 15° und 760 Mm. Barometerstand mit Kohlensäure gesättigtes reines destillirtes Wasser in verschiedener Menge dem zu untersuchenden Wasser hinzugefügt wurde. Da unter diesen Umständen das Wasser fast genau das gleiche Volumen Kohlendioxyd löst, so hat man es in der Hand, durch Mischung Wässer von bestimmtem Kohlensäuregehalte zu bereiten.

Das zur Untersuchung bestimmte destillirte Wasser enthielt an sich 0,14 Vol. % Kohlensäure und 0,35 Vol. % Sauerstoff. Es griff damit in Berührung kommende Bleiplatten schon nach ganz kurzer Zeit sehr wahrnehmbar an.

Als der Kohlensäuregehalt auf 0.6 Vol. % erhöht wurde, war der Angriff auffallend energischer; schon nach wenigen Stunden hatte sich ein starker, voluminöser Niederschlag gebildet. Bei einem Gehalte von 1 Vol. % Kohlensäure wurde die Einwirkung wieder bedeutend schwächer, und die Gegenwart von $1^1/_2$ Vol. % verhinderte einen sichtbaren Angriff vollkommen. Die Bleiplatten überzogen sich mit einer dünnen, grauen Haut, auf welcher sich nach Verlauf mehrerer Monate kleine, derbe Krystallblättchen absetzten.

Das Wasser bleibt völlig klar, enthält jedoch schon nach einigen Tagen nachweisbare Mengen gelöstes Blei, welches mit Bildung der kleinen Kryställchen wieder allmählich aus der Lösung verschwindet. — Ebenso verhielten sich Wasserproben mit 2—$2^1/_2$ und 3 Vol. % Kohlensäure.

Wird ein Wasser mit anderem Sauerstoffgehalte den Versuchen zu Grunde gelegt, so ändern sich die Erscheinungen in auffallender Weise. — Als dasselbe Wasser, welches zu den eben mitgetheilten Versuchen diente, ausgekocht und dann mit 0,6 Vol. % Kohlensäure versetzt wurde, zeigte es sich, dass es nun nicht mehr befähigt war, Bleiplatten sichtbar anzugreifen. Das Blei überzog sich mit einer zarten, festhaftenden grauen Schicht, die vor weiteren Angriffen zu bewahren scheint. Das Wasser hat sich, mit den Bleiblechen unter Luftabschluss in Berührung, jetzt über ein Jahr lang völlig klar erhalten.

Die Erscheinung mancher destillirten Wässer, Blei unter Bildung eines weissen, sich leicht ablösenden Niederschlags zu corrodiren, ist also sowohl von dem Sauerstoff- als auch von dem Kohlensäuregehalte abhängig. Ist die Kohlensäure, dem Volum nach etwa in doppelter Menge in dem Wasser enthalten wie der Sauerstoff, so erfolgt der energischste Angriff. Bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure, aber Gegenwart von Sauerstoff ist die Einwirkung von reinem destillirten Wasser auf Blei nur ganz schwach; die sichtbare Corrosion, d. h. die Bildung des weissen, unlöslichen Produktes, bleibt gänzlich aus, wenn das Wasser von normalem Sauerstoffgehalte, etwa $1^1/_2$ oder mehr Vol. % Kohlensäure enthält.

Diese Erkenntniss verbreitet auch Licht über eine vielfach beobachtete, bisher aber nicht zu erklärende, auffallende Erscheinung. Frisches destillirtes Wasser, dessen Einwirkung auf reine Bleiplatten bekannt ist, zeigt oft nach längerem Stehen ein ganz anderes Verhalten. Die zuerst übergehenden, kohlensäurereichen und deshalb gegen Blei scheinbar inactiven Destillate greifen nach einiger Zeit merklich an, und die gut activen Fractionen verlieren mit der Zeit stark an ihrer Activität. Es ist dieses sicher und leicht durch einen Ver-

lust von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff zu erklären.

Es war nun zu erwarten, dass reines destillirtes Wasser, welches weder Sauerstoff noch Kohlensäure gelöst enthält, Bleiplatten unangegriffen lassen würde.

Kohlensäurefreies destillirtes Wasser wurde ausgekocht und noch während des heftigen Siedens Bleiplatten hineingesenkt. Ohne das Kochen zu unterbrechen, wurde der Kolben mit einem gut schliessenden Gummistopfen verschlossen, in dessen einzige Durchbohrung ein doppelt gebogenes Glasrohr eingeführt war. Der eine, ca. 1 Met. lange Schenkel des Rohres, wurde unter Quecksilber getaucht, und einige Zeit darauf die Flamme unter dem Kolben entfernt. Es war somit die äussere Atmosphäre völlig abgeschlossen. Die Bleibleche erhielten sich ohne jede Veränderung 8 Tage hindurch, wo der Versuch unterbrochen wurde, durchaus blank und war kein wahrnehmbarer Angriff zu constatiren. Dennoch reagirte das unfiltrirte Wasser nach Beendigung des Versuches mit Schwefelwasserstoff sehr schwach auf Blei; die Reaction blieb aber aus, als zuvor sorgfältig filtrirt wurde. Offenbar rührt diese Erscheinung daher, dass reines Blei und reines kochendes Wasser sich unter geringer Wasserstoffentwicklung zersetzen, eine Reaction, die schon von Stolba[1]) beobachtet wurde. — Wird Blei längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt, so reagirt in der That das unfiltrirte Wasser schwach auf Blei, nicht aber, wenn das Wasser gut filtrirt wurde.

Was nun die Zusammensetzung des Produktes anlangt, das bei Berührung von Blei mit activem destillirten Wasser sich bildet, so ist schon von vornherein zu erwarten, dass dasselbe nicht von constanter Zusammensetzung sein kann. Das Verhältniss zwischen Blei und Kohlensäure wird sicherlich wesentlich beeinflusst von dem Verhältnisse, in welchem Kohlensäure und Sauerstoff in dem destillirten Wasser, welches Verwendung fand, enthalten war. Schon Stallmann fand stets variable Mengen von Wasser, Kohlen-

[1]) Dies. Journ. 94, 114.

säure und Bleioxyd, auch ich konnte zu einer bestimmten Zusammensetzung nicht gelangen. Eine Analyse führte zu folgenden Zahlen:

H_2O = 3,49 %
CO_2 = 11,89 „
PbO = 84,41 „

Der hier in Frage stehende Körper besitzt im trocknen Zustande zuweilen ein prachtvoll perlmutterglänzendes Aussehen. Man kann ihn leicht in erheblicher Menge erhalten, wenn Blei mit activem destillirten Wasser übergossen, und das nur theilweise gefüllte Gefäss, mit einem Baumwollenbausch lose verschlossen, ungehindert der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Schon nach wenigen Tagen hat sich dann ein erheblicher weisser Bodensatz gebildet, der leicht von dem Blei isolirt und auf einem Filter gesammelt werden kann.

Bei fast allen Versuchen, wo actives destillirtes Wasser allein oder mit Zusatz von Kohlensäure mit Blei in Berührung gebracht wurde, war auch nach einiger Zeit Blei in sehr verschiedener Menge in Lösung gegangen. Das von dem weissen Bodensatze abfiltrirte Wasser gab mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelkaliumlösung eine deutliche Reaction. Das klare Filtrat erwärmt, oder auch nur mit Luft kräftig geschüttelt, trübte sich deutlich unter Abscheidung eines weissen zarten Niederschlages und nach abermaliger Filtration war dann gelöstes Blei in dem Wasser nicht mehr zu constatiren. Gerade dasjenige destillirte Wasser, welches Blei am intensivsten angreift, in welchem also neben Sauerstoff auch eine entsprechende Menge gelöster Kohlensäure enthalten ist, lässt die besprochene Erscheinung sehr auffallend beobachten. Ein Wasser, welches arm an Kohlensäure, nimmt aber nur ganz geringe Spuren oder gar kein Blei auf. Mit steigendem Kohlensäuregehalt wächst die Menge des sich lösenden Bleis.

Die Lösung des Bleis erfolgt nur langsam. Actives Wasser lässt — bei völligem Luftabschluss — erst nach 24 stündiger Einwirkung geringe Spuren erkennen und nach ca. 3 Tagen ist das Maximum gelöst. Von diesem Zeit-

punkte an verschwindet das Blei wieder allmählich und nach 8—14 Tagen befindet sich alles Blei im Niederschlage, während das Wasser nicht mehr darauf reagirt.

Die Annahme, dass ein Suboxyd des Bleis in Lösung gegangen, und dieses sich dann beim Erhitzen unter Luftzutritt oder Schütteln mit Luft oxydirt und abgeschieden habe, würde mit den beobachteten Erscheinungen nicht in Harmonie zu bringen sein und wurde auch durch das Experiment als nicht richtig erwiesen. Bleibsuboxyd ist in reinem destillirten Wasser durchaus unlöslich.

Die Gesammtsumme der Erscheinungen deutet darauf hin, dass hier wieder die im Wasser gelöste Kohlensäure im Spiel ist.

Kohlensaures Blei, an sich in reinem destillirten Wasser nur unmerklich löslich, wird in sehr wahrnembarer Menge von kohlensäurehaltigen Wasser aufgenommen. Die Lösung geht schnell vor sich, sofern man mit einem Wasser operirt, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, oder kohlensaures Blei mit destillirtem Wasser aufschlämmt und Kohlensäure einleitet. Sehr langsam geht aber die Lösung von statten, wenn man ein Wasser verwendet, welches nur wenige Volumprocente Kohlensäure enthält. Die auf die eine oder andere Weise hergestellte wässrige Lösung reagirt mit Schwefelwasserstoff sehr deutlich auf Blei, trübt sich, unter Verlust von Kohlensäure, nach einigem Stehen in offenen Gefässen oder beim kräftigen Schütteln mit Luft und schnell, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, kurz die Lösung verhält sich ganz so, wie dieses vorübergehend reines, schwach kohlensäurehaltiges Wasser, kurze Zeit mit Blei in Berührung, thut.

Fügt man zu der durch basisches Bleicarbonat weisslich getrübten Flüssigkeit, welche durch kurzes Behandeln blanker Bleibleche mit entsprechend luft- und kohlensäurehaltigem Wasser resultirt, stark mit Kohlensäure gesättigtes Wasser hinzu, so erfolgt alsbald wieder völlige Auflösung des Niederschlags, und das Wasser reagirt kräftig auf Blei.

Die angeführten Reactionen erklären zur Genüge die mitgetheilte Erscheinung, dass bei Berührung von Blei mit

destillirtem Wasser ersteres nach kurzer Zeit in Lösung geht, aber bald darauf wieder niedergeschlagen wird. Das sich im Anfange bildende Bleioxyd oder basisch kohlensaure Blei wird von der im Wasser enthaltenen geringen Menge Kohlensäure langsam gelöst; das ferner entstehende Bleioxyd absorbirt aber die lösende Kohlensäure wieder und so muss das kohlensaure Blei bald aus der Lösung verschwinden.

Die oben mitgetheilte Beobachtung, dass destillirtes Wasser, welches mehrere Volumprocente Kohlensäure enthält, Bleiplatten scheinbar nicht angreift, dass aber doch nach kurzer Zeit Blei in der wässrigen Lösung nachzuweisen ist, erklärt sich in gleicher Weise ungezwungen. Das durch den Sauerstoffgehalt des Wassers bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure entstehende basische Bleicarbonat wird von der überschüssigen, nicht in Action getretenen Kohlensäure gelöst. Mit fortschreitender Absorption der letzteren muss das gelöste Carbonat sich wieder ausscheiden. Es geschieht dieses in Form kleiner Krystallblättchen, die sich auf den Bleiplatten ablagern. Werden solche mit Bleiplatten — die mit verdünnter Salpetersäure betupft, stark aufbrausen — in destillirtes Wasser gelegt, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, so tritt sehr schnell vollständige Auflösung ein. Die Krystalle verschwinden und das Wasser enthält gelöstes Blei. Ganz bedeutende Mengen Blei gehen in die wässrige Lösung, wenn Bleiplatten abwechselnd mit Luft und kohlensäurehaltigem, destillirtem Wasser in Berührung gebracht werden. Das durch den Zutritt der Luft sich bildende Bleioxyd wird sofort durch das kohlensäurereiche Wasser gelöst.

Diese Erkenntniss eröffnet nun die Möglichkeit, viele Erscheinungen der Einwirkung von Wasser auf bleierne Leitungsröhren zu verstehen.

Wennschon auch die Gegenwart mancher Salze diese Reaction nach der einen oder anderen Richtung modificiren kann, so wird doch im Allgemeinen Folgendes eintreten müssen. Das durch den gelösten Sauerstoff des Wassers oberflächlich entstehende Bleioxyd geht langsam

durch die Kohlensäure in Lösung. Da diese Lösung um so träger erfolgt, je weniger Kohlensäure ein Wasser enthält und je kürzere Zeit es mit dem Blei in Berührung ist, so wird das längere Zeit in einem Rohre gestanden habende Wasser reichere Mengen Blei gelöst enthalten müssen, als beim flotten Hindurchlaufen. Im letzteren Falle werden wohl selten Spuren nachgewiesen werden können. Es stimmt diese Voraussicht mit den Untersuchungen Calvert's[1]), welcher fand, dass das Wasser von Manchester, wenn es 12 Stunden in Bleiröhren gestanden, sehr bedenkliche Mengen Blei aufgenommen hatte. Balard[2]), der über diese Frage auch eingehende Untersuchungen angestellt hat, theilt mit, dass ihm Boussingault versichert habe, dass Drainwasser, welches längere Zeit durch bleierne Röhren geflossen war, so bleihaltig gewesen, dass hierdurch Vergiftungsfälle bei Vieh mit tödtlichem Ausgange herbeigeführt seien. — Drainwasser sind stets reich an gelöster Kohlensäure. Es ist wohl möglich, sogar höchst wahrscheinlich, dass die im Inneren oxydirten Bleiröhren Bleioxyd in reicher Menge an das damit in Berührung gekommene Drainwasser abgegeben haben.

Hätte man die Reaction der gelösten Kohlensäure und des Sauerstoffs schon früher bei Untersuchungen der Einwirkung des Wassers auf Bleiröhren berücksichtigt, so würden die verschiedenen Bearbeiter dieser Frage nicht zu so wiedersprechenden Resultaten gekommen sein. Wenn z. B. der eine Beobachter findet, dass weiches Wasser Blei stark corrodirt, während ein Anderer das Gegentheil behauptet, so liegt der Grund offenbar in einem verschiedenen Luft- und Kohlensäuregehalte der Wässer, die zur Untersuchung herangezogen wurden u. s. f.

Die Beobachtung Stallmann's, dass an einem Seidenfaden frei in actives destillirtes Wasser eingehängtes Blei lange Zeit nicht angegriffen werden soll, hat nicht bestätigt werden können. Unter diesen Umständen erleiden Bleistreifen genau dieselbe Veränderung wie unter anderen Verhältnissen.

[1]) Dingler's pol. Journ. 162, 220.
[2]) Compt. rend. 78, 392.

Es war nun von Interesse, darüber Untersuchungen anzustellen, wie die unter normalen oder anormalen Verhältnissen im Wasser vorkommenden Bestandtheile den Angriff auf Blei zu befördern oder zu inhibiren vermögen.

Schon Stallmann erwähnt, dass ein geringer Zusatz von Ammoniak zu activem destillirtem Wasser dasselbe inactiv mache. Diese Angabe hat durch erneuerte Versuche volle Bestätigung gefunden. In der That zeigt ein Wasser, welches Blei unter Bildung eines starken Niederschlags schnell angreift, sofort ein anderes Verhalten, wenn zuvor ganz geringe Spuren Ammoniak hinzugefügt werden. Das Blei belegt sich dann nach einiger Zeit mit einem fest adhärirenden Ueberzuge, und Blei ist zu keiner Zeit in der Lösung nachweisbar. Aber auch in diesem Falle modificirt wieder die Gegenwart oder Abwesenheit der Kohlensäure die Reaction auffällig.

Als absolut kohlensäurefreies, destillirtes Wasser mit geringen Mengen reinem Ammoniak versetzt und der Luft nur durch ein langes Natronkalkrohr der Zutritt gestattet wurde, zeigte es sich, dass in dieses Wasser hineingelegte Bleistreifen sehr bald deutlichen Angriff erfuhren. Das Wasser trübte sich allmählich, und nach dem Abfiltriren des Bleiniederschlages war auch die Gegenwart gelösten Bleis unzweifelhaft zu constatiren.

Ammoniak allein schützt also das Blei nicht vor Angriffen, sondern nur, wenn es sich in Verbindung mit Kohlensäure befindet. Diese Behauptung hat aber nur Gültigkeit, sofern es sich um ganz minimale Ammoniakmengen handelt. Bei Gegenwart grösserer Quantitäten, gleichgültig ob dieselben als Mono- oder Bicarbonat, oder ob gar noch freie Kohlensäure zugegen ist, gehen stets geringe Mengen Blei in Lösung.

Wie zu erwarten stand, greift eine Aetzkalklösung und kohlensäurefreies Aetznatron Blei bei Gegenwart von Luft stark an.

Bleibleche von $^1/_3$ Mm. Dicke und 180 Quadratcentim. Gesammtoberfläche wurden in einer Woulff'schen Flasche mit 1 Lit. reinem Kalkwasser (0,1632 % $Ca(OH)_2$) übergossen,

und mittelst der Wasserluftpumpe absolut kohlensäurefreie Luft in gleichmässigem Strome hindurchgeleitet. Schon nach ganz kurzer Zeit reagirte die Flüssigkeit stark auf Blei, und nach 24 Stunden bedeckten sich die Bleibleche mit zarten Krystallblättchen. Mit Zunahme der Krystallbildung nahm auch die Flüssigkeit an Bleigehalt ab.

Eine quantitative Bestimmung führte zu folgenden Resultaten: Die Flüssigkeit enthielt nach

2	Stunden	= 0,0164 %	PbO
4	„	= 0,0393 „	„
6	„	= 0,0509 „	„
13	„	= 0,1738 „	„
28	„	= 0,1048 „	„
30	„	= 0,1018 „	„

Als an Stelle des Kalkwassers (0,1632 % $Ca(OH)_2$) eine Natronlauge von gleichem Wirkungswerthe ($Ca(OH)_2 = 2 . NaOH$), also 1,8178 % NaOH enthaltend, genommen und in gleicher Weise mit 180 Quadratcentim. Bleiblech (Gesammtoberfläche) in Berührung gebracht wurde, zeigte sich im Anfange ein stärkerer, nach einiger Zeit aber ein schwächerer Angriff. Die Flüssigkeit enthielt nach

2	Stunden	= 0,0205 %	PbO
4	„	= 0,0317 „	„
6	„	= 0,0363 „	„
13	„	= 0,0958 „	„
28	„	= 0,0705 „	„
30	„	= 0,0626 „	„

Auch in diesem Falle war die Abnahme des Bleigehaltes der Lösung eine Folge von Krystallbildungen, die sich auf den Bleiblechen etablirten. Leider gelang es nicht, eine zur Analyse hinreichende Anzahl von Krystallen in genügender Reinheit zu isoliren, um mit Sicherheit die Zusammensetzung analytisch festzustellen.

Wird die Mitwirkung des gelösten Sauerstoffs ausgeschlossen, so greift weder das Kalkwasser noch eine Lösung von Natriumhydroxyd Bleibleche an. In diesem Falle geht kein Blei in Lösung und die Bleibleche erleiden keinerlei

Veränderung. Der Versuch wurde in der bereits oben angegebenen Art und Weise ausgeführt: In einem Kolben befindliches Kalkwasser, resp. Aetznatronlösung, wurde zum Sieden erhitzt und nach längerem Kochen die Bleibleche hineingesenkt. Ohne das Sieden zu unterbrechen, wurden die Kolben sodann unter Quecksilberabschluss gebracht. Nach achttägiger Beobachtung waren die Bleibleche unverändert blank geblieben, und auch gelöstes Blei in der Flüssigkeit nicht nachzuweisen.

Es ist eine durch die Praxis in zahlreichen Fällen bestätigte Thatsache, dass Bleiröhren, in Cement oder Kalk eingemauert, unter Umständen ausserordentlich schnell zerstört werden. Diese Erfahrung hat in bautechnischen Kreisen die Ansicht gezeitigt, dass unter allen Umständen eine Verbindung von Blei mit Cement oder Kalk vermieden werden müsse. Nun ist es aber nicht ersichtlich, wie trockner Kalk- oder Cementputz auf Blei ohne die Mitwirkung von Wasser reagiren soll, und in der That, in allen Fällen, wo Bleiröhren unter den erwähnten Umständen einen zerstörenden Angriff erlitten, geschah dieses entweder in feuchten Räumen oder in aus nachweisbaren Ursachen plötzlich feucht gewordenen Wänden. Es ist der Fall vorgekommen, dass in den Souterrain-Mauern liegende Wasserröhren lange Jahre intact blieben, nach ganz kurzer Zeit aber auffällig zerfressen wurden, als man die Kellersohle asphaltirte. Die nach oben steigende Feuchtigkeit, welche vor der Asphaltirung ungehindert von den Fussbodenflächen abdunsten konnte, war nun gezwungen in den Mauern selbst hochzusteigen und wurden diese daher in kurzen und längeren Intervallen feucht und wieder trocken.

In der ersten Etage eines Hauses lagen Zu- und Abflussröhre eines Ausgusses dicht neben einander im Kalkputz. Zehn Jahre hindurch war eine Reparatur nicht nöthig gewesen, da wurde plötzlich das dünnere Abflussrohr durchlässig und hierdurch der Kalkputz feucht. Nach Verlauf kaum eines halben Jahres war das starke bleierne Zuflussrohr überall dort, wo die Kalkwand feucht geworden, total zerfressen und musste erneuert werden.

Besonders gefährlich ist es, Bleiröhren in Kalk- oder Cementputz zu legen, in denen Feuchtigkeit beständig circulirt oder die abwechselnd feucht und wieder trocken werden. Während im ersteren Falle die sich bildende bleihaltige Kalklösung stets fortgeführt wird, efflorescirt dieselbe im zweiten Falle beim Trocknen nach Aussen, und abermals hinzutretende Feuchtigkeit bringt frische, sauerstoffhaltige Kalklösung mit dem Bleirohr in Berührung. Der Zerstörungsprocess kann also schnell seinen Fortgang nehmen.

Es wurde ein Bleirohr mit Kalkbrei und Sand (1:3) umkleidet und über ein Jahr lang in einem trocknen Raume aufbewahrt. Nach Verlauf dieser Zeit zeigte das wieder frei gelegte Bleirohr nicht den mindesten Angriff. — Als aber ein gleiches Rohr in derselben Weise umhüllt und von Zeit zu Zeit stark angefeuchtet wurde, war schon nach wenigen Wochen auf der Oberfläche der Umkleidung die Gegenwart von Blei zu constatiren. — Als man nach längerer Zeit den Kalk entfernte, zeigte das Bleirohr auf der Oberfläche sehr deutliche Angriffe.

Die aus angeführten Gründen corrodirten Bleiröhren zeigen oft ein recht verschiedenes Aussehen. In fast allen Fällen hat kein gleichmässiger Angriff stattgefunden; an einzelnen Stellen ist stets ein auffallend starker Eingriff bemerkbar. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar nur darin, dass das gezogene Blei doch nicht in allen Theilen so homogen ist, wie es den Anschein hat.

Zuweilen kommt es auch vor, dass die Substanz des Bleis in eine rothe, mürbe Masse verwandelt wird. Dieselbe enthält Bleioxyd und Bleisuperoxyd, besteht also wesentlich aus einem der Mennige ähnlichen oder gleichen Körper. Diese Art des Angriffs wurde im Laboratorium nur ein Mal beobachtet, als Bleibleche mit einer Kalklösung, der etwas Aetznatron hinzugefügt war, längere Zeit in Berührung blieben. Die Bleibleche überzogen sich in diesem Falle nach Verlauf mehrerer Monate mit einem starken, fest anhaftenden rothen Ueberzuge, der Bleioxyd und Bleisuperoxyd enthielt. — Ein Bleirohr, welches in einer mit Kalkmörtel verputzten Wand lag, die häufig durch Seifenwasser feucht wurde, war nach

kurzer Zeit völlig zerstört. Es scheint also eine alkalihaltige Kalklösung das Blei zu veranlassen sich zu Mennige zu oxydiren.

Die mitgetheilten Versuche berechtigen zu dem sicheren Schlusse, dass Bleiröhren ohne Gefahr mit Kalk oder Cement verputzt werden können, wenn die Sicherheit vorhanden ist, dass die Wände trocken bleiben. Ist diese Garantie jedoch nicht geboten, was in tief liegenden Souterrain-Räumen oder an den Aussenwänden von Gebäuden fast immer der Fall ist, so muss eine directe Verbindung von Blei mit Kalk- oder Cementmörtel unter allen Umständen vermieden werden.

Auf einen Umstand, der gar häufig die ärgste Zerstörung bleierner Wasserleitungsröhren zur Folge hat, mache ich hier noch besonders aufmerksam.

Bei Neubauten wird vorerst das Wasser nur bis zur Kalkgrube geleitet und später von dieser Stelle aus der Anschluss an die Leitungen des Gebäudes bewerkstelligt. Selbstverständlich wird das, die Kalkgrube umgebende Erdreich mit ätzendem Kalk auf weite Entfernung hin geschwängert, und müssen daher alle in diesem Bereiche im feuchten Boden liegenden Bleiröhren corrodirt werden. Es ist daher geboten, die Zuleitung zum Gebäude in nicht zu geringer Entfernung von der Stelle, wo sich während des Baues die Kalkgrube befand, zu legen.

Aetznatronlösung greift, wie oben ausgeführt worden, Blei bei Gegenwart von Luft stark an. Es war nun interessant, das Verhalten der kohlensauren Salze in dieser Richtung zu studiren.

Hierüber liegen bereits Untersuchungen vor, und es scheint demnach, als ob ein Wasser mit geringem Gehalt an Natriumcarbonat auf Blei keinen Angriff ausübt. So fand A. Wagener[1]), dass eine Lösung von kohlensaurem Natrium in Berührung mit Blei dieses nicht in den löslichen Zustand übergeführt.

In der That wird actives destillirtes Wasser, welches Bleibleche stark angreift, sofort inactiv, wenn nur geringe

[1]) Bayr. Industr. u. Gewerbeblatt 1876. S. 129.

Mengen Natriumcarbonat hinzugefügt werden. Blei geht nicht in Lösung; die Bleibleche überziehen sich mit einem zarten, fest anhaftenden, weissen Ueberzuge. Indessen gestalten sich die Erscheinungen wesentlich anders, wenn absolut kohlensäurefreies, aber lufthaltiges Wasser den Versuchen zu Grunde gelegt wird. — Als über Aetzbaryt destillirtes Wasser, welches einige Zeit mit entkohlensäuerter Luft behandelt war, mit nur wenig Natriumcarbonat in fester Form versetzt und blanke Bleibleche hineingelegt wurden, überzog sich das Blei zwar auch mit einer grauen Haut, die aber nicht sehr fest adhärirte. Nach etwa 18 Stunden — selbstverständlich war die Kohlensäure der Luft abgeschlossen — konnte gelöstes Blei in der Flüssigkeit nachgewiesen werden und nach drei Tagen hatte sich die Menge desselben merklich vermehrt. Einfach kohlensaures Natrium verhindert es also nicht, dass Blei in den löslichen Zustand übergeführt wird.

Wenn trotzdem ein Zusatz von Natriumcarbonat zu activem destillirten Wasser es zu inhibiren vermag, dass Blei gelöst wird, so kann der Grund wohl darin liegen, dass die gelöste freie Kohlensäure sich mit einem Theil der hinzugefügten Soda zu Bicarbonat verbindet. — Es schien also angezeigt, die Wirkung gelöster Bicarbonate auf Blei zu studiren.

Diese Untersuchung führte zu auffälligen und überraschenden Resultaten.

Actives destillirtes Wasser wird sofort unwirksam gegen Blei, wenn auch nur Spuren Natrium bicarbonicum hinzugefügt werden. Das Blei bedeckt sich langsam mit einer ausserordentlich fest haftenden weissen Schicht, aber zu keiner Zeit werden auch nur die geringsten Mengen Blei in den löslichen Zustand übergeführt. Selbst wenn in einem Wasser durch Kohlensäure gelöstes Blei bereits vorhanden ist, kann dieses augenblicklich durch Bicarbonat wieder niedergeschlagen werden.

Es ist weiter oben angeführt worden, dass Bleicarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser sich löst. Durch Kochen oder längeres Stehen trübt sich die Lösung wieder, und die

Flüssigkeit wird bleifrei. Die Trübung und Abscheidung des gelösten Bleis tritt aber sofort ein, wenn nur ein Tropfen einer dünnen Lösung von Natrium bicarbonicum hinzugefügt wird — kohlensäurehaltiges Wasser löst nicht ganz unerhebliche Mengen Bleicarbonat, aber bei Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natron geht auch keine Spur in Lösung. Letzteres Salz verhindert also nicht nur die Lösung des Bleis, sondern präcipitirt auch bereits gelöstes Blei vollständig. Wir hätten also in dem Bicarbonat des Natriums ein vorzügliches Mittel, um Blei vor Angriffen zu schützen.

Nun kommt aber unter normalen Verhältnissen das erwähnte Salz weder im Grund- noch im Flusswasser vor. Wohl aber enthalten die meisten Grundwässer, und auch manche Flusswässer, ein anderes Bicarbonat, nämlich das Calciumbicarbonat. Die Versuche haben nun ergeben, dass diese Verbindung sich genau so verhält wie das Natriumsalz. Actives destillirtes Wasser, dem auch nur geringe Mengen einer Calciumbicarbonat-Lösung hinzugefügt werden, greift Bleibleche nicht mehr an. Dieselben bedecken sich mit einer zarten Haut, aber weder nach kurzer noch nach längerer Dauer der Einwirkung ist gelöstes Blei in dem Wasser nachweisbar. — Kohlensäurehaltiges, destillirtes Wasser, welches Bleibleche bei Gegenwart von Luft stark angreift und schon nach ganz kurzer Zeit der Berührung viel Blei in Lösung enthält, wird durch Zusatz geringer Quantitäten Calciumbicarbonat vollkommen unwirksam. Es genügen hier schon so geringe Mengen, wie sie unter normalen Verhältnissen in einem Brunnenwasser enthalten sind.

Hieraus erklärt sich auch eine Angabe Stallmann's, welcher fand, dass actives destillirtes Wasser, nur kurze Zeit mit Baryumcarbonat geschüttelt, seine Activität verliert. Die freie gelöste Kohlensäure des Wassers bildet mit dem kohlensauren Baryum lösliches Bicarbonat, welches offenbar dieselbe Wirkung besitzt, wie das entsprechende Calciumsalz.

Zu sehr verschiedenen und einander widersprechenden Resultaten ist man bisher bei Untersuchung der Einwirkung gelöster, schwefelsaurer Salze auf Blei, speciell des ja fast

in jedem Wasser enthaltenen Gypses gelangt. Zumeist wird angenommen, dass gypshaltiges Wasser Bleiröhren nicht angreift und dass, wenn doch bei Gegenwart von Gyps zuweilen Blei gelöst wird, dieses durch das gleichzeitige Vorkommen anderer Substanzen bedingt ist.

Die angestellten Versuche haben auch hier wieder die Abhängigkeit der Erscheinungen von der im Wasser gelösten Kohlensäure ergeben.

Blanke Bleibleche wurden in eine gesättigte Gypslösung gelegt, welche durch Auflösen von Alabastergyps in ammoniakfreiem, destillirtem Wasser hergestellt war. Sie bedeckten sich nach einiger Zeit mit einem festhaftenden, weissen Ueberzuge, der sich allmählich verstärkte und nach Verlauf eines Jahres merklich abblätterte. In der Flüssigkeit war zu keiner Zeit gelöstes Blei nachweisbar.

Die Mitwirkung des gelösten Sauerstoffs ist zur Bildung des Ueberzugs auch hier wieder erforderlich; denn in ausgekochtem Gypswasser verändert sich Blei in keiner Weise, sofern die Luft während der Dauer des Versuches vollkommen abgeschlossen bleibt. Es geschah dieses wieder durch Quecksilber in der bereits weiter oben angegebenen Art und Weise.

Die Thatsache, dass Blei in Berührung mit Gypswasser sich nur mit einem Ueberzuge bedeckt, aber kein Blei in Lösung geht, hat etwas Auffallendes. Man muss doch annehmen, dass sich hierbei Bleisulfat bildet. Nun ist aber schwefelsaures Blei eine in Wasser keineswegs ganz unlösliche Verbindung; es müsste also die Flüssigkeit auf Blei eine, wenn auch nur schwache Reaction zeigen. Dass dieses nicht der Fall ist, kann zu der Annahme berechtigen, dass die Gegenwart des Gypses die Lösung verhindert. Es erwies sich nun allerdings schwefelsaures Blei in einer gesättigten Gypslösung als nicht löslich, aber verdünntere Lösungen verhielten sich destillirtem Wasser gegenüber nicht auffällig verschieden.

Als Bleibleche, welche über ein Jahr lang in einer Gypslösung gelegen und sich mit einer starken weissen Schicht bedeckt hatten, in einem Reagensrohr mit reinem destillirten

Wasser übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen wurden, war keine Veränderung wahrnehmbar und blieb das Wasser vollkommen bleifrei. Kohlensäurehaltiges, destillirtes Wasser nahm jedoch momentan Blei auf und reagirte schon nach ganz kurzer Zeit äusserst stark auf gelöstes Blei. Enthielt aber das Wasser nur geringe Mengen Bicarbonat des Calciums, so löste sich, trotz grosser Mengen vorhandener freier Kohlensäure, keine Spur Blei.

Aus schwefelsaurem Blei der Formel $PbSO_4$ kann demnach der in Frage stehende Ueberzug nicht bestehen, es ist vielmehr wahrscheinlich, dass hier ein basisches schwefelsaures Blei vorliegt. Neutrales schwefelsaures Blei ist, wie besonders constatirt wurde, in reinem und kohlensäurehaltigem Wasser gleich löslich. Leider war es bisher nicht möglich, das Produkt der Reaction von gypshaltigem Wasser auf metallisches Blei in genügender Reinheit und Menge zu gewinnen, um analytisch die Zusammensetzung festzustellen.

Ein Wasser, welches ausser Gyps auch noch Bicarbonat des Calciums enthält, kann daher Bleiröhren nicht angreifen, es wird kein Blei in den löslichen Zustand übergeführt werden. Wenn dahingegen nur Gyps und ausserdem freie Kohlensäure vorhanden ist, so wird das Wasser unbedingt bald Blei aufnehmen müssen.

Es werden nun die verschiedenen Angaben über die zerstörende, resp. schützende Wirkung schwefelsaurer Salze, besonders des schwefelsauren Calciums auf Bleiröhren erklärlich. Die Vertreter der Behauptung, dass die Gegenwart des Gypses Blei vor Angriffen unbedingt schützt, werden die Versuche mit einem Wasser angestellt haben, welches auch doppeltkohlensauren Kalk enthielt, während diejenigen, welche einen schützenden Einfluss leugnen, mit einem nur Gyps und freie Kohlensäure haltigem Wasser experimentirt haben werden.

Neben Gyps und kohlensaurem Kalk kommen im Grund- oder Flusswasser noch Chloride in wechselnder Menge, und selten auch Nitrate und Ammoniakverbindungen vor, letztere jedoch immer nur in sehr minimaler Menge. Ausserdem enthält fast jedes Wasser organische Substanzen gelöst.

Diesen Verbindungen ist, zumal bei der geringen Menge, in welcher sie im Wasser auftreten, weder ein schützender noch ein zerstörender Einfluss auf Blei zuzuschreiben. Die oben angeführten Reactionen werden durch die Gegenwart mässiger Quantitäten Nitrate, Chloride, Ammoniakverbindungen und organischer Körper nicht im mindesten alterirt. — Am häufigsten begegnet man der Angabe, Bleiröhren seien durch ein Wasser, welches reich an organischen Substanzen sich erwies, zerfressen worden, und es wird dann den organischen Körpern die Schuld zugeschoben.

Ich habe bei meinen Versuchen nie gefunden, dass organische Verbindungen, — ich nahm Zuckerlösung, Stärke etc. — Blei in Lösung übergehen liessen, wenn erfahrungsmässig die übrigen Verhältnisse dieses nicht gestatteten.

Ein Wasser mit hohem Gehalte an organischen Körpern ist auch, wenn diese in Zersetzung begriffen sind, reich an Kohlensäure, und diese wird dann bei Abwesenheit von Bicarbonaten die beobachtete Zerstörung veranlasst haben.

Zuweilen kann es auch vorkommen, wenn nämlich das Grundwasser durch bedeutende Zuflüsse von Cloaken verunreinigt wird, dass das Wasser abnorm viel Ammoniakverbindungen enthält. In diesem ja nur selten vorkommenden Falle können Bleiröhren allerdings Zerstörung erleiden, denn bei Gegenwart grösserer Mengen Ammoniakverbindungen jeder Art gehen bei Gegenwart von Luft geringe Mengen Blei in Lösung. Es ist dieses schon oben speciell erwähnt worden. Hierauf wird auch wohl der Bleigehalt des Wassers zurückzuführen sein, von dem Varrentrapp[1]) Mittheilung macht.

Somit gestalten sich die Verhältnisse, unter denen durch Bleiröhren fliessendes Wasser Blei in Lösung aufzunehmen vermag, überraschend einfach. Es scheint sogar möglich, durch Untersuchung eines Wassers feststellen zu können, ob es für den Genuss ungefährlich durch Bleiröhren zugeführt werden kann, oder ob dem Bedenken entgegenstehen.

---

[1]) Dingler's pol. Journ. 171, p. 286.

Jedenfalls fühle ich mich, bei der Wichtigkeit dieser Angelegenheit, verpflichtet, die Versuche nicht allein in Reagensgläsern auszuführen, sondern deren Richtigkeit auch im Grossen eingehend zu prüfen, und werde ich nach Abschluss dieser Versuche an dieser Stelle wieder Bericht erstatten. — Sodann wird es meine Aufgabe sein, nach wirksamen Mitteln zu suchen, die geeignet sind, Blei unter allen Umständen vor Angriffen zu schützen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

38. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Diäthylketon. Synthese des Diäthylmethylcarbinols;

von

A. Reformatsky.

Vor Kurzem[1]) gelang es Prof. A. Saytzeff, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen Ketone als Material zu der Gewinnung gesättigter, einatomiger, tertiärer Alkohole dienen können. — Indem ich diese neue synthetische Methode zur Gewinnung des Diäthylmethylcarbinols zu benutzen beabsichtigte, habe ich auf Vorschlag und unter Leitung des Hrn. Prof. A. Saytzeff, mich mit der Untersuchung der Reaction des Jodmethyls und Zinks auf Diäthylketon (Propion) beschäftigt, wobei die Absicht vorlag, Diäthylmethylcarbinol auf Grund folgender zwei Gleichungen zu erhalten:

I. $$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CO + Zn\!<\!\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OZnJ\\CH_3\end{matrix}.$$

II. $$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OZnJ\\CH_3\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + ZnJ(OH).$$

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 319; **33**, 194, 202; **34**, 463.

Zur Reaction wurden auf 1 Mol. Diäthylketon 3 Mol. Jodmethyl (ein Ueberschuss von Jodmethyl bewirkt eine bessere Ausbeute) genommen, und zwar: auf 100 Grm. des ersteren 495 Grm. des letzteren. Dieses Gemisch wurde in einen, mit frisch geglühtem, feingekörntem Zink gefüllten Kolben gegossen, doch so, dass das Zink noch über die Flüssigkeit hervorragte. Der durch einen mit Quecksilberklappe versehenen Kork verschlossene Kolben wurde am ersten Tag mit Eiswasser gekühlt, darauf aber im Verlaufe von 10 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Die Flüssigkeit fing nach ungefähr 3 Tagen an, dicklich zu werden, weshalb sie häufig umgeschüttelt wurde, bis endlich am zehnten Tage der grösste Theil derselben krystallisirte. Diese Reaction wurde auch von Geruchsveränderung begleitet. Der Kolben wurde darauf ins Wasserbad übergeführt, mit einem Rückflusskühler versehen, und während 5 Tage, anfänglich leicht, gegen Ende aber bis zum Sieden erhitzt. Im Apparate wurde die ganze Zeit hindurch eine Kohlensäureatmophäre unterhalten. Der Kolbeninhalt stellte nach dieser Operation eine feste, harte Masse dar. Zur Zerlegung der gewonnenen Produkte mittelst Wasser wurde diese Masse in geringen Portionen in einen geräumigen, bis zur Hälfte mit Wasser gefüllten und von Zeit zu Zeit durch Eisstückchen gekühlten Kolben eingetragen. Jede dieser Portionen des Gemisches zerlegte sich beim Eintragen in Wasser äusserst energisch unter reichlicher Entwicklung gasartiger Produkte. — Darauf wurde in den Kolben verdünnte Schwefelsäure zur Auflösung des bei der Reaction gebildeten Zinkoxydes gethan, und dann Alles der Destillation unterworfen. Das bei der Destillation zusammen mit Wasser gewonnene Oel wurde von ersterem geschieden und über geschmolzener Pottasche getrocknet. Im Ganzen wurden hierbei 95 Grm. des auf besagte Weise getrockneten Oeles gewonnen, welches dann der fractionirten Destillation (mit Dephlegmator) unterworfen wurde.

Nach mehrfachem Fractioniren des Oeles und Trocknen über Aetzbaryt und Natrium wurden folgende Mengen der verschiedenen Fractionen erhalten:

1. 85°—110° = 10 Grm. 3. 118°—120° = 12 Grm.
2. 110°—118° = 12 „ 4. 120°—121° = 40 „

Wenn man die letzte Fraction für den Alkohol von genügender Reinheit annimmt, so werden von demselben bei den angegebenen Bedingungen gegen 34% der berechneten Ausbeute gewonnen.

Zur Analyse wurde aus der Fraction 120°—121° ein Theil (32 Grm.) abgeschiedenen, der zwischen 121°—123° überdestillirte (augenscheinlich ward früher die Siedetemperatur dieser Fraction durch Beimischungen niederer Fractionen heruntergedrückt). (Das Thermometer in den Dämpfen bis 50° eingetaucht, äussere Temperatur am Destillirgefässe = 60°, Atmosphärendruck bei 0° = 764,2 Mm.)

Die Analyse dieser Fraction lieferte folgende Resultate:

1. 0,1225 Grm. der Subst. gaben 0,3235 Grm. CO_2 u. 0,1545 Grm. H_2O.
2. 0,1265 „ „ „ „ 0,3305 „ „ „ 0,1530 „ „
3. 0,1165 „ „ „ „ 0,3040 „ „ „ 0,1425 „ „

In Procenten:

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$(C_2H_5)_2-C(OH)CH_3$
C	70,31	71,25	71,16	70,59
H	13,68	13,44	13,59	13,72

Da die angeführten Resultate der Analyse noch nicht genügend mit den berechneten Zahlen übereinstimmten, so wurde aus der Fraction 121°—123° der zwischen 122°—123° siedende Theil (24 Grm.) abgetrennt (Thermometer in den Dämpfen bei 100° eingesenkt; äussere Temperatur neben dem Destillirapparate = 55°; Barometerstand bei 0° = 756,5 Mm.). — Obwohl die Analysen dieser Fraction, verglichen mit den vorhergehenden Analysen, ein befriedigenderes Resultat ergaben, besonders hinsichtlich des Wasserstoffes, so wiesen sie nichts desto weniger noch auf eine geringe Beimischung irgend einer solchen Verbindung hin, die mehr Kohlenstoff als der betreffende Alkohol enthält, welchen letzteren durch Fractioniren allein von ersterem zu trennen nicht gelingen will. Sehr wahrscheinlich ist es, dass diese Beimischung einen Kohlenwasserstoff vorstellt, der aus dem tertiären Alkohol durch Abspaltung von Wasser während der Destillation selbst entstanden ist. Hier die Resultate der Analysen:

1. 0,1320 Grm. der Subst. gaben 0,3445 Grm. CO_2 u. 0,1650 Grm. H_2O.
2. 0,1020 „ „ „ „ 0,2665 „ „ „ 0,1280 „ „
5. 0,1825 „ „ „ „ 0,4770 „ „ „ 0,2260 „ „

In Procenten:

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$(C_2H_5)-C(OH)-CH_3$
C	71,17	71,25	71,27	70,59
H	13,88	13,94	13,76	13,72

Das Diäthylmethylcarbinol stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit vor, die einen ziemlich angenehmen, dem Trimethylcarbinol ähnlichen Geruch besitzt. Bei der Bestimmung des spec. Gew., welche mit dem Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt wurde, erhielt ich folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei	0°	. . . . .	4,8665	Grm.
„ „ „ „	20°	. . . . .	4,8615	„
„ „ „ „	25°	. . . . .	4,8570	„
„ „ „ „	30°	. . . . .	4,8490	„
„ „ „ „	35°	. . . . .	4,8435	„
„ „ Carbinols „	20°	. . . . .	4,0085	„
„ „ „ „	25°	. . . . .	3,9880	„
„ „ „ „	30°	. . . . .	3,9660	„
„ „ „ „	35°	. . . . .	3,9440	„
Spec. Gew. des Carbinols bei	20°	auf Wasser bei 0°	0,8237	„
„ „ „ „ „	20°	„ „ „ 20°	0,8245	„
„ „ „ „ „	25°	„ „ „ 0°	0,8194	„
„ „ „ „ „	25°	„ „ „ 25°	0,8210	„
„ „ „ „ „	30°	„ „ „ 0°	0,8143	„
„ „ „ „ „	30°	„ „ „ 30°	0,8179	„
„ „ „ „ „	35°	„ „ „ 0°	0,8104	„
„ „ „ „ „	35°	„ „ „ 35°	0,8143	„

Der Essigäther des Diäthylmethylcarbinols.

Zum Nachweis der alkoholischen Natur der gewonnenen Verbindung wurde ihr Essigäther dargestellt. Der Alkohol wurde mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohr bis auf 100° im Verlaufe von 18—20 Stunden erhitzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen ging eine Zerlegung in den entsprechenden Kohlenwasserstoff (C_6H_{12}) vor sich, dessen Quantität mit der Erhöhung der Temperatur fortwährend stieg. Nach Oeffnen der nur bis auf 100° erhitzten Röhre wurde ihr Inhalt zur Beendigung der Reaction überdestillirt.

Das Oel, welches sich nun, nach Zerlegung des überschüssigen Essigsäureanhydrides durch Wasser, auf der Oberfläche gesammelt hatte, wurde abgeschieden, mit einer Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und einer fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil des Produkts destillirte bei 147°—148° über. (Das Thermometer in den Dämpfen bis 60° eingesenkt, die äussere Temperatur am Destillirgefässe = 57°, Atmosphärendruck bei 0° = 764,2 Mm.)

Bei der Analyse dieser Fraction wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,2245 Grm. der Subst. gaben 0,5520 Grm. CO_2 u. 0,2315 Grm. H_2O.
2. 0,2425 „ „ „ „ 0,5955 „ „ „ 0,2455 „ „

In Procenten:

	Gefunden:		Berechnet für: $\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\Big\}CO-C_2H_3N$
	1.	2.	
C	67,05	66,97	66,67
H	11,45	11,24	11,11

Der Essigäther stellt eine farblose Flüssigkeit mit dem für die Essigäther charakteristischen Geruche dar. Sein Siedepunkt befindet sich bei 148° (corrigirt).

Die spec. Gewichtsbestimmung mittelst des Sprengel'schen Pyknometers ergab Folgendes:

Gewicht des Wassers bei	0°	. . . . .	4,8665	Grm.
„ „ „ „	20°	. . . . .	4,8615	„
„ „ „ „	25°	. . . . .	4,8570	„
„ „ „ „	30°	. . . . .	4,8490	„
„ „ „ „	35°	. . . . .	4,8435	„
„ „ Essigäthers „	20°	. . . . .	4,2945	„
„ „ „ „	25°	. . . . .	4,2690	„
„ „ „ „	30°	. . . . .	4,2510	„
„ „ „ „	35°	. . . . .	4,2240	„
Spec. Gew. des Essigäthers bei	20°	auf Wasser bei	0°	0,8824 „
„ „ „ „ „	20°	„ „ „	20°	0,8834 „
„ „ „ „ „	25°	„ „ „	0°	0,8772 „
„ „ „ „ „	25°	„ „ „	25°	0,8789 „
„ „ „ „ „	30°	„ „ „	0°	0,8735 „
„ „ „ „ „	30°	„ „ „	30°	0,8767 „
„ „ „ „ „	35°	„ „ „	0°	0,8679 „
„ „ „ „ „	35°	„ „ „	35°	0,8721 „

Das Jodür des Diäthylmethylcarbinols.

Ein Gemisch gleicher Volumen des Alkohols und rauchender Jodwasserstoffsäure wurde in gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde das entstandene Jodür vermittelst eines Scheidetrichters getrennt, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und fractionirt. Ein grösserer Theil desselben wurde zwischen 140°—144° überdestillirt und zur Analyse benutzt, die folgende Resultate ergab:

0,4000 Grm. der Substanz gaben 0,4430 Grm. AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_2H_5)_2-CJ-CH_3$:
J	59,85	59,90

Das Jodür des Diäthylmethylcarbinols ist eine bei der Destillation sich theilweise zersetzende Elüssigkeit von brauner Farbe.

Die Oxydation des Diäthylmethylcarbinols wurde vermittelst eines Chromsäuregemisches ausgeführt, wobei man die Quantität des $K_2Cr_2O_7$ so berechnete, dass auf 1 Mol. Alkohol 6 Atome Sauerstoff kamen, in der Erwartung, dass die Oxydation nach folgender Gleichung vor sich gehen würde:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\} C.OH + 6O = 3C_2H_4O_2 + H_2O,$$

und zwar wurden zum Oxydiren auf 7 Grm. des Alkohols 41 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 60 Grm. H_2SO_4 und 205 Grm. H_2O genommen.

In einen ins Wasserbad gestellten und mit einem Rückflusskühler, in dessen oberem Ende ein Kolben mit Barytwasser befestigt war, versehenen Kolben wurde eine wässrige Lösung des dichromsauren Kalis mit der Schwefelsäure gethan, darauf in denselben der Alkohol hinzugegossen. Da nun aber in der Kälte die Oxydation recht langsam vorschreitet, so ward das Gemisch im Wasserbade so lange erwärmt, bis der Kolbeninhalt vollständig grün gefärbt erschien, was ungefähr 15 Stunden Zeit beanspruchte. Während dieser ganzen Zeit der Oxydation wurde das Barytwasser kaum getrübt, folglich war die Kohlensäureentwicklung äusserst unbedeutend. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und

der Destillation unterworfen. — Das aus dem Destillat ausgeschiedene Oel blieb seiner minimalen Menge wegen ununtersucht. — Das saure wässrige Destillat wurde nach der Liebig'schen Methode bearbeitet, durch Ag_2CO_3 in Silbersalz übergeführt. — Vor der Analyse wurden die Silbersalze im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Erste Ausscheidung:

1. 0,4900 Grm. des Salzes gaben 0,3150 Grm. Silber.
2. 1,0610 „ „ „ „ 0,6840 „ „
3. 0,1630 „ „ „ „ 0,1040 „ „

Zweite Ausscheidung:

4. 0,6050 Grm. des Salzes gaben 0,3875 Grm. Silber.

Dritte Ausscheidung:

5. 0,2190 Grm. des Salzes gaben 0,1375 Grm. Silber.

In Procenten:

	Gefunden:					Berechnet für:	
	1.	2.	3.	4.	5.	CH_3COOAg	C_2H_5COOAg
Ag	64,29	64,47	63,81	64,05	62,78	64,67	59,67

Das Sibersalz aus dem Destillat.

Erste Ausscheidung:

1. 0,4005 Grm. des Salzes gaben 0,2555 Grm. Silber.
2. 0,1500 „ „ „ „ 0,0965 „ „
3. 0,5875 „ „ „ „ 0,3735 „ „

Zweite Ausscheidung:

4. 0,5000 Grm. des Salzes gaben 0,3195 Grm. Silber.
5. 0,1965 „ „ „ „ 0,1255 „ „

Dritte Ausscheidung:

6. 0,4960 Grm. des Salzes gaben 0,3150 Grm. Silber.

In Procenten:

	Gefunden:						Berechnet für:	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	CH_3COOAg	C_2H_5COOAg
Ag	63,79	64,33	63,59	63,90	63,87	63,50	64,67	59,67

Alle die hier angeführten Analysen der Silbersalze sprechen dafür, dass bei der Oxydation des Diäthylmethylcarbinols nur Essigsäure erhalten wird, folglich bei der Oxydation 1 Mol. Diäthylmethylcarbinol sich folgendermassen spaltet: die zwei Aethylgruppen oxydiren sich jede besonders, die Methylgruppe dagegen vereinigt sich mit dem hydroxylirten Kohlenstoff und sie alle geben nur Essigsäure.

Vergleicht man die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der von mir gewonnenen Verbindung mit dem Diäthylmethylcarbinol, welches von A. Butlerow bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf das Chloranhydrid der Essigsäure[1]) erhalten worden ist, so findet man, dass beide vollständig identisch sind. Also wird durch Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Diäthylketon das Diäthylmethylcarbinol gebildet.

---

39. Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Jodzinkäthyl auf Butyron;

von

P. Menschikoff.

Wie bekannt, ist durch die Reaction von Jodallyl und Zink auf Aceton von M. und A. Saytzeff der erste ungesättigte tertiäre Alkohol, das Allyldimethylcarbinol[2]) erhalten worden. In der Folge wurde diese Reaction in dem Universitätslaboratorium zu Kasan auch auf die anderen Ketone angewandt, und auf solche Weise synthetisch die höheren Homologe des Allyldemethylcarbinols gewonnen. Den Mechanismus dieser Verwandlung erklärte A. Saytzeff so[3]), dass anfänglich C_3H_5J sich mit dem Zink verbindet und Jodzinkallyl bildet, welches darauf erst auf Keton einwirkt, das Jodzinkalkoholat eines ungesättigten tertiären Alkohols nach folgender Gleichung bildend:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{array} + C_3H_5ZnJ = \begin{array}{c} R \\ | \\ C \\ | \\ R \end{array} \begin{array}{l} \diagup OZnJ \\ \diagdown C_3H_5 \end{array}.$$

Anderseits ist nach den Versuchen von F. Beilstein und Rieth[4]), A. Butlerow[5]) und von D. Pawloff[6]) bekannt, dass mit den Zinkalkylen die Ketone, welche in ihrer Zusammensetzung das Radical Methyl enthalten, nicht fähig

---

[1]) Z. Chem. 1865, S. 615. [2]) Ann. Chem. 185, 151.
[3]) Das. 185, 175. [4]) Das. 126, 245. [5]) Z. Chem. 1864, S. 385.
[6]) Ann. Chem. 188, 130, 133, 136.

sind, gesättigte tertiäre Alkohole zu geben, sondern dass diese Ketone den Zinkalkylen Wasser abgeben und Condensationsprodukte bilden.

Dieses nicht analoge Verhalten der Ketone gegen die erwähnten zinkorganischen Verbindungen veranlasste A. Saytzeff zu der Voraussetzung[1]), ob nicht diese Verschiedenheit bedingt werde durch die Structur der untersuchten Ketone, welche, da sie in ihrer Zusammensetzung das Radical Methyl enthalten, die Fähigkeit besitzen, im Allgemeinen bei der Einwirkung wasserentziehender Stoffe Wasser zu verlieren und Condensationsprodukte zu bilden. Diese Voraussetzung fand volle Bestätigung in den Arbeiten die von A. Saytzeff zusammen mit A. Tschebotareff[2]), S. Barataeff[3]) und A. Gortaloff[4]) über Butyron und Propion ausgeführt wurden. Bei der Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron und Propion wurden Aethyldipropyl- und Triäthylcarbinol erhalten, bei der Einwirkung aber von Jodmethyl und Zink auf Butyron Methyldipropylcarbinol, während es sich nach den Versuchen von W. Dieff und N. Kononowitz erwies, dass bei Einwirkung von CH_3J und Zn auf Aceton, und von C_2H_5J nebst Zn auf Methylpropylketon anstatt des zu erwartenden Trimethylcarbinols und des Methyläthylpropylcarbinols die Condensationsprodukte dieser Ketone erhalten werden.

Was den Gang der Umwandlung betrifft, welche sich bei der Einwirkung von C_2H_5J, CH_3J und Zn auf Butyron und Propion vollzieht, so haben die oben erwähnten Forscher angenommen, dass hier sich zuerst Zinkalkyle bilden, die darauf sich zu der Gruppe CO der Ketone hinzuaddiren, ganz genau so, wie es bei der Einwirkung freier Zinkalkyle auf Aldehyde und Oxalsäureäther geschieht und auf diese Art die Zinkmonoalkylalkoholate tertiärer Alkohole gewonnen werden. Folglich kann der Mechanismus dieser Reaction ausgedrückt werden durch folgende Gleichung:

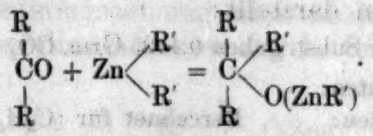
$$\begin{array}{l} R \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{array} + 2R'J + 2Zn = \begin{array}{l} R \\ | \\ C \begin{cases} R' \\ O-(ZnR') \end{cases} \\ | \\ R \end{array} + ZnJ_2.$$

Wenn diese Annahme des Verlaufes der Reaction richtig ist, so musste natürlich erwartet werden, dass auch bei der Einwirkung freier Zinkalkyle auf die Ketone, welche in ihrer Zusammensetzung die Radicale CH_3 nicht enthalten,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 319. [2]) Das. 33, 193.
[3]) Das. 34, 463. [4]) Das. 33, 202.

sich Zinkmonoalkyle tertiärer Alkohole bilden müssen, nach folgender Gleichung:



Um nun diese Frage zu lösen, habe ich auf den Vorschlag dos Herrn Prof. A. Saytzeff die Untersuchung der Reactionen des Zinkäthyles auf Butyron unternommen.

Zu diesem Zwecke wurden von mir drei Versuche ausgeführt, bei welchen Zinkäthyl und Butyron zur Reaction in den der letzteren Gleichung entsprechenden Quantitäten genommen wurden. Bei den beiden ersten Versuchen wurde Butyron tropfenweise zu dem abgekühlten Zinkäthyl gegossen; bei dem letzten wurde Zinkäthyl direct in den Kolben, der Butyron enthielt, abdestillirt. — In allen drei Versuchen wurde das Gemisch von Zinkäthyl und Butyron bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gegen eine Woche stehen gelassen, und darauf im Wasserbade 10 bis 12 Stunden lang erwärmt. Während des Stehens bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine leichte Gasentwicklung wahrgenommen; doch blieb das Gemisch selbst flüssig; aber nach Massgabe der Erwärmung fing es an sich zu verdicken, so dass es nach Verlauf von ungefähr 10 bis 12 Stunden des Erwärmens fast vollständig fest wurde, sich in eine durchsichtige, amorphe Masse verwandelnd.

Die Zerlegung durch Wasser wurde auf die Art ausgeführt, dass das Wasser mit Eistücken gemengt auf einmal in grosser Quantität in den Kolben mit dem Gemische gegossen wurde. Während der Zerlegung wurde eine reichliche Gasentwicklung wahrgenommen. Nach Beendigung der Zersetzung wurde das in der Flüssigkeit schwimmende Oel im Sandbade abdestillirt, von der wässrigen Flüssigkeit geschieden, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Oel fing bei ungefähr 100° an zu sieden, und der grösste Theil destillirte bei 138° bis 160° über. Bei einer Temperatur über 160° ging nur ein sehr geringer, einen brenzlichen Geruch besitzender Theil des Oeles über, so dass der zu erwartende Alkohol, das Aethyldipropylcarbinol, augenscheinlich darin nicht enthalten war.

In der bei 147° bis 150° übergegangenen Portion wurde, zugleich mit dem Butyron, ein Gehalt an einem Kohlenwasserstoff C_9H_{18} erwartet, der sich durch Wasserverlust aus dem Aethyldipropylcarbinol unter dem Einfluss des

Zinkäthyls gebildet haben konnte. Dennoch lieferte die Analyse dieser Fraction Resultate, die dafür sprachen, dass sie reines Butyron darstellt:

0,1635 Grm. der Subst. gaben 0,4425 Grm. CO_2 u. 0,1865 Grm. H_2O.

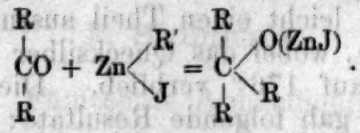
In Procenten:

	Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_7)_2CO$:
C	73,81	73,68
H	12,67	12,28

So zeigen also diese Versuche, dass durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Butyron sich nicht das Zinkmonoäthylalkoholat des Aethyldipropylcarbinols bildet, wie man zufolge der obigen Erklärung des Reactionsverlaufes hätte erwarten sollen. Wie ist nun die Bildung des Aethyldipropylcarbinols bei Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron zu erklären? Möglicherweise spielen in gegebenem Falle das Jodäthyl und das Zink irgend eine Rolle. Möglich ist es, dass einer dieser Körper oder auch beide zugleich den Anstoss zu der Reaction geben, welche dann auf gewöhnlichem Wege vor sich geht. Um nun diese offene Frage zu lösen, wurde von mir folgender Versuch durchgeführt.

Zu dem in der Quantität von 54 Grm. genommenen Zinkäthyl wurden 5 Grm. Zinkspähne und 20 Grm. Jodäthyl gefügt, darauf zu diesem Gemische tropfenweise 50 Grm. Butyron hinzugegossen. Das Gemisch stand gegen 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur, darauf wurde es 18 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. — Das nach der Zersetzung mit Wasser erhaltene Oel wurde nun mit dem Dephlegmator abdestillirt, wobei auch hier der grösste Theil ebenfalls bei 150° überging. Aus der bei 165° siedenden Fraction, von welcher dieses Mal etwas mehr als bei den vorhergehenden Versuchen erhalten wurde, konnte nur eine unbedeutende Fraction von dem Siedepunkte und den Eigenschaften des Aethyldipropylcarbinols abgeschieden werden. Augenscheinlich war, dass, wenn auch hierbei der genannte Alkohol sich gebildet hatte, so doch nur in einer, dem verbrauchten Jodäthyl entsprechenden Menge. Und so zeigt auch dieser Versuch, dass weder das Jodäthyl noch auch Zink das Zinkäthyl zur Reaction auf das Keton disponiren, um einen tertiären Alkohol zu bilden. — Auf Grund der oben beschriebenen Versuche kann man die Entstehung tertiärer Alkohole aus den Ketonen durch die Wirkung freier Zinkalkyle auf dieselben nicht erklären, folglich muss zur Erklärung dieser Reaction nothwendigerweise solch ein Vorgang zugelassen werden, wie er von A. Saytzeff zur Bildung ungesättigter tertiärer Alkohole aus den Ketonen durch

Reaction auf letztere von Jodallyl und Zink angenommen worden ist. Hier namentlich muss auf Keton ein, dem Jodzinkallyl der Zusammensetzung nach analoges Jodzinkalkyl reagiren, so dass die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Um nun endgültig sich von der Richtigkeit dieser letzteren Erklärung der Reaction bei der Bildung tertiärer Alkohole aus den Ketonen zu überzeugen, war noch ein Versuch durchzuführen, und zwar das Verhalten der Ketone zu fertigen Jodzinkalkylen zu untersuchen. Solch ein Versuch ist denn auch von mir mit Butyron und Jodzinkäthyl ausgeführt worden.

In einen trocknen, feingekörntes Zink enthaltenden Kolben ward Jodäthyl gebracht, und das Gemisch im Wasserbade so lange erwärmt, bis im Kühler sich nicht mehr Tropfen des Jodürs zeigten, und bis sich der ganze flüssige Kolbeninhalt nach dem Erkalten vollständig krystallisirt erwies. Diese Krystalle stellen, wie bekannt, einen Körper von der Zusammensetzung $Zn\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}$ dar. Zu diesem Gemisch von Krystallen und Zink ward nun Butyron hinzugefügt. Nach Massgabe der Berührung des Butyrons mit den Krystallen wurde Erwärmung und eine leichte Gasentwicklung beobachtet. In das Innere der krystallinischen Masse zu dringen und sich mit denselben zu mischen, vermochte das Butyron nicht, da die Krystalle mit dem Zink eine feste Masse bildeten; deshalb musste das Gemisch von Zeit zu Zeit mit einem Spahne durchgearbeitet und gegen Ende während des Umrührens im Wasserbade erwärmt werden. Nach genügendem Erwärmen und Umrühren stellte das Gemisch eine poröse, dem Bimstein ähnliche Masse dar, die bei der Berührung mit der Luft leicht rissig wurde. Die Zerlegung mit Wasser ward auf die Weise ausgeführt, dass die Masse in kleinen Portionen in die Retorte mit kaltem Wasser gebracht wurde. Während der Zerlegung ward eine Gasentwicklung wahrgenommen, doch eine nicht so starke, als bei den ersten Versuchen. Das zugleich mit dem Wasser im Sandbade abdestillirte Oel ward von der wässrigen Flüssigkeit abgehoben, über geschmolzener Pottasche getrocknet und fractionirt. Es fing bei ungefähr 130° an zu sieden; darauf stieg das Thermometer rasch bis auf 140°, und der grösste Theil des Oeles destillirte zwischen

140°—150° über. Von 150°—170° stieg die Temperatur ebenfalls ziemlich rasch, aber gegen Ende, zwischen 170° bis 180°, stieg das Quecksilber wieder recht langsam, und bei diesen Temperaturgraden destillirte eine bedeutende Menge der Flüssigkeit über. Aus dieser letzten Fraction gelang es ziemlich leicht einen Theil auszuscheiden, der bei 174°—178° siedete, wobei das Quecksilber im Thermometer besonders lange auf 176° verblieb. Die Analyse dieser letzteren Fraction gab folgende Resultate:

0,1480 Grm. der Subst. gaben 0,4020 Grm. CO_2 u. 0,1895 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden:	Berechnet für $\begin{matrix}(C_3H_7)_2\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}C.OH$:
C	74,08	75,00
H	14,22	13,81

Diese Zahlen zeigen, wie ersichtlich, dass die analysirte Fraction Aethyldipropylcarbinol war.

Folglich wurde bei dem letzten Versuche — Dank der Einwirkung des Jodzinkäthyls auf Butyron — eine jodzinkorganische Verbindung gebildet, die nach dem Zerlegen mittelst Wasser einen tertiären Alkohol lieferte.

So liefert, wie es mir scheint, dieser letzte Versuch endgültig den Beweis, dass die Reaction zwischen den nicht Methyl enthaltenden Ketonen, den gesättigten Monojodalkylen und dem Zink ganz ebenso verläuft, wie die Einwirkung des Jodallyls und Zinks auf Ketone; sie kann deshalb auch durch die oben angegebene Gleichung ausgedrückt werden.

Um Alles bis jetzt über das Verhalten der Ketone zu den zinkorganischen, gesättigten Verbindungen Bekannte zusammenzustellen, sei Folgendes bemerkt:

1. Die freien Zinkalkyle sind nicht befähigt, mit den Ketonen in eine Reaction zu treten, die der mit den Aldehyden und Oxalsäureäthern stattfindenden ähnlich ist. Die Methylketone condensiren sich unter Einwirkung der Zinkalkyle, die nicht methylhaltigen geben augenscheinlich Molecularvercindungen, welche durch Wasser aufs Neue in Ketone und gesättigte, den Zinkalkylen entsprechende Kohlenwasserstoffe zerfallen.

2. Jodzinkalkyle condensiren die Methyl enthaltenden Ketone; die nicht methylhaltigen Ketone dagegen reagiren mit den ersteren völlig so, wie mit C_3H_5J und Zn und liefern tertiäre Alkohole.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Fünfzehnte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth weiterer Benzoylverbindungen;

von

F. Stohmann, P. Rodatz und W. Herzberg.

A. Benzoësäureäther vielsäuriger Alkohole.

In der dreizehnten Abhandlung[1]) haben wir über den Wärmewerth der Benzoësäureäther der Alkylreihe, sowie über den der Benzoësäureäther der Phenylreihe und über die bei der Bildung dieser Aether aus ihren Componenten erfolgende Wärmetönung Mittheilungen gemacht. Zur Vervollständigung dieser Untersuchung bleibt noch die Bestimmung des Wärmewerthes der Aether der drei- und mehrsäurigen Alkohole übrig, deren Benzoësäureäther durch die von Baumann[2]) angegebene Methode leicht zugängig geworden sind.

1. Benzoësäure-Glycerinäther. $C_3H_5(O.C_7H_5O)_3$. 404.

Zur Darstellung wurde eine Lösung von 1 Mol. Glycerin in überschüssiger, 10 procent. Natronhydratlösung mit 3 bis 4 Mol. Chlorbenzoyl, unter guter Abkühlung des Gefässes und unter kräftigem Umschütteln, vermischt. Es schied sich dabei ein ölartiger, dickflüssiger, nach und nach erstarrender Körper aus, aus welchem, nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Petroleumäther, das Tribenzoat leicht rein erhalten wurde.

Das Glycerin-Tribenzoat krystallisirt aus Petroleumäther in langen, seideglänzenden Nadeln, welche zwischen 72,4°

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 1.

[2]) Ber. **19**, 3218; Vergl. auch R. Diez, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **11**, 472.

und 73° schmelzen. Van Romburg[1]) fand den Schmelzpunkt des Aethers, welchen er durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Epichlorhydrin erhalten hatte, bei 74°.

Bei Innehaltung obiger Verhältnisszahlen besteht schon das Rohprodukt immer zum ganz überwiegenden Theil aus Tribenzoat, während Baumann vorzugsweise Dibenzoat vom Schmelzpunkt 70° erhielt. Die Reinheit unseres mehrfach umkrystallisirten Präparates ergiebt sich aus folgenden Analysen:

0,2234 Grm. Substanz = 0,5834 Grm. CO_2 und 0,1008 Grm. H_2O.
0,2446 „ „ = 0,6393 „ „ „ 0,1084 „ „

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{24}	288	71,29%	71,22	71,28%
H_{20}	20	4,95 „	5,00	4,92 „
O_6	96	23,76 „		

Die in freiem Sauerstoff vorgenommene Verbrennung ergab folgende Resultate:

Wärmewerth des Glycerin-Tribenzoats.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6720	2714 880
2.	6734	2720 536
3.	6754	2728 616
4.	6728	2718 112
Mittel	6734	2720 536
Bildungswärme[2])		225 464

2. Benzoësäure-Mannitäther $C_6H_8(O.C_7H_5O)_6$. 806.

Die Darstellung erfolgte auf gleiche Weise wie bei dem Glycerid. 6 bis 7 Mol. Chlorbenzoyl wurden mit einer Lösung von 1 Mol. Mannit in 10procent. Natronhydrat gemischt. Der Mannitäther scheidet sich sofort krystallinisch ab. Derselbe ist in Petroleumäther sehr schwer, in Aether dagegen sehr leicht löslich. Aus einer Mischung von beiden lässt er sich gut umkrystallisiren. Nach mehrfachen Krystallisationen bildet die Verbindung schöne farblose Blättchen,

[1]) JB. 1882, S. 650.
[2]) C = 94; H_2 = 69.

deren Schmelzpunkt zwischen 124° und 125° liegt. Die Reinheit des Produktes geht aus folgenden Analysen hervor:

0,2103 Grm. Substanz = 0,5496 Grm. CO_2 und 0,0901 Grm. H_2O.
0,2165 „ „ = 0,5675 „ „ „ 0,0942 „ „

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{48}	576	71,46%	71,28	71,50%
H_{38}	38	4,71 „	4,76	4,83 „
O_{12}	192	23,82 „		

Wärmewerth des Mannit-Hexabenzoates.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6652 . . .	5361 512
2.	6637 . . .	5349 422
3.	6659 . . .	5367 154
4.	6662 . . .	5369 572
Mittel	6652,5 . . .	5361 915
Bildungswärme	. . .	461 085

Die bei der Bildung der Aether, aus Benzoësäure und den betreffenden Alkoholen, erfolgende Wärmetönung ergiebt sich aus der Vergleichung des Wärmewerthes der Benzoësäure und der zugehörigen Alkohole. Die in Betracht kommenden Zahlen sind:

Benzoësäure[1] . . .	770 467 cal.
Glycerin[2]	397 164 „
Mannit[3]	716 898 „

Die Bildung des Tribenzoësäure-Glycerides entspricht der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 3\,C_7H_6O_2 = C_3H_5(C_7H_5O_2)_3 + 3\,H_2O,$$

oder:

1 Mol. Glycerin	397 164 cal.
3 „ Benzoësäure	2311 401 „
	2708 565 cal.
Tribenzoësäure-Glycerinäther	2720 536 „
Bildungswärme	−11 971 cal.

Die Mannitverbindung entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_{14}O_6 + 6\,C_7H_6O_2 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6 + 6\,H_2O,$$

oder:

---

[1]) Abhandl. XIII dies. Journ. [2] **36**, 2.
[2]) Abhandl. I das. **31**, 304.
[3]) Abhandl. I das. **31**, 291.

1 Mol. Mannit	716 898 cal.
6 „ Benzoësäure	4622 802 „
	5339 700 cal.
Hexabenzoësäure-Mannitäther	5361 915 „
Bildungswärme	−22 215 cal.

Beide Processe sind daher, wie bei der Bildung aller Aether, endotherm. Die zur Bildung erforderliche Wärme ist bei der Mannitverbindung doppelt so gross wie bei dem Glyceride, entsprechend der dabei in Wirksamkeit tretenden doppelten Menge der Säure. Bezieht man die Wärmemenge, welche zugeführt werden muss, auf je 1 Mol. der an der Reaction theilnehmenden Säure, oder was dasselbe ist, auf je 1 Mol. des bei dem Processe entstehenden Wassers, so ist die Wärmetönung bei der Bildung der Glycerinverbindung -3990×3, bei der Bildung der Mannitverbindung -3702×6, in beiden Fällen also völlig identisch und in völliger Uebereinstimmung mit der bei der Bildung der zusammengesetzten Aether der Alkylreihe stattfindenden Reaction.[1])

In sehr naher Uebereinstimmung hiermit ist die Wärmetönung, welche wir früher für die Bildung des Trimyristinsäure-Glycerides gefunden haben.[2]) Diese beträgt -1157×3 cal. Die geringen Verschiedenheiten, welche sich hier zeigen, können nicht in Betracht kommen, da der Wärmewerth des Trimyristins 6 559 370 cal. beträgt. Jedenfalls geht aus diesen Zahlen hervor, dass der bei der Bildung der Glyceride und Mannide stattfindende Process durchaus analog dem der Aetherarten der Alkylreihe verläuft und nicht in so hohem Grade endotherm ist, wie der der Bildung der Aether der Phenylreihe.

Hiernach wird es aber auch sehr wahrscheinlich, dass die von Louguinine[3]) für Trilaurin und für Trimyristin gefundenen Bildungswärmen von −36034, resp. von 30167 cal. um etwas zu hoch sind.

---

[1]) Abhandl. XIII dies. Journ. [2] **36**, 16.
[2]) Abhandl. I das. **31**, 306.
[3]) Compt. rend. **102**, 1242; Ann. Chim. [6] **11**, 220.

B. Ketone.

1. Benzophenon $\begin{cases} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{cases}$. 182.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, es bildete derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 48,4° lag.

Wärmewerth des festen Benzophenons.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8521	1550 822
2.	8586	1562 652
3.	8563	1558 466
4.	8537	1553 734
5.	8583	1562 106
Mittel	8558	1557 556
Bildungswärme		9 444

2. Acetophenon $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_6H_5 \end{cases}$. 120.

Das von Kahlbaum bezogene Produkt wurde rectificirt und der bei einem Druck von 756 Mm. zwischen 201,4° und 202° übergehende Antheil zu den Bestimmungen verwandt. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag zwischen 20,6° und 20,9°.

Die Verbrennungen wurden zunächst mit der festen und ausserdem mit flüssiger Substanz im unterkalteten Zustande ausgeführt.

Wärmewerth des festen Acetophenons.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8352	1002 240
2.	8334	1000 080
3.	8349	1001 880
Mittel	8345	1001 400
Bildungswärme		26 600

Wärmewerth des flüssigen Acetophenons.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8361	1003 320
2.	8363	1003 560
Mittel	8362	1003 440
Bildungswärme		24 560.

Die Bildung der Ketone erfolgt durch Vereinigung von 2 Mol. Säure unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5COOH\\C_6H_5COOH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + CO_2 + H_2O$$

und:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5COOH\\CH_3COOH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + CO_2 + H_2O$$

oder:

2 Mol. Benzoësäure	1540 934 cal.
1 „ Benzophenon	1557 556 „
Bildungswärme	−16 622 cal.

und:

1 Mol. Benzoësäure	770 467 cal.
1 „ Essigsäure, fest[1])	210 675 „
	981 142 cal.
1 Mol. Acetophenon, fest	1001 400 „
Bildungswärme	−20 258 cal.

Die Bildung der Ketone aus den Säuren ist daher endotherm, sie erfordert eine Zufuhr von 16 bis 20 Cal. Die Bildungswärme des Acetophenons ist aber um 3636 cal. grösser, als die des Benzophenons. Zu demselben Resultat, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, gelangt man, wenn man nicht die Verbrennungswärmen, sondern die Bildungswärmen aus den Elementen mit einander vergleicht. Wir erhalten dann für das erste System der in obiger Gleichung für die Bildung des Benzophenons enthaltenen Körper:

Bildungswärme von 2 Mol. Benzoësäure	189 066 cal.

für die Körper des zweiten Systems:

Bildungswärme von 1 Mol. Benzophenon	9 444 cal.
„ „ 1 „ Kohlensäure	94 000 „
„ „ 1 „ Wasser, flüssig	69 000 „
	172 444 cal.

[1]) Essigsäure, flüssig 213 293 cal. (Abhandl. IV dies. Journ. [2] **32**, 418); Schmelzwärme nach Pettersson −2618 cal.

Die Differenz beider Summen 189 066—172 444 cal. ergiebt, wie oben, 16 622 cal.

Für Acetophenon gelten folgende Werthe:

Bildungswärme von	1 Mol.	Benzoësäure . .	94 533	cal.
„ „	1 „	Essigsäure, fest .	115 325	„
			209 858	cal.
Bildungswärme von	1 Mol.	Acetophenon, fest	26 600	cal.
„ „	1 „	Kohlensäure . .	94 000	„
„ „	1 „	Wasser, flüssig .	69 000	„
			189 600	cal.

Die Differenz beider Summen 209 858—189 600 ergiebt 20 258 cal.

Als zweite Bildungsweise kann man sich die Ketone als aus einer Säure und einem Kohlenwasserstoff, unter Austritt der Elemente von 1 Mol. Wasser, entstanden denken, eine Reaction, welche von Kollaritz und Merz[1]) zur Synthese des Benzophenons und anderer Ketone benutzt ist.

$$C_6H_5COOH + C_6H_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + H_2O$$

$$CH_3COOH + C_6H_6 = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + H_2O$$

Die thermochemischen Daten dieser Processe würden sich folgendermassen gestalten:

Verbrennungswärme von	1 Mol.	Benzoësäure	770 467	cal.
„ „	1 „	Benzol, fest[2])	777 262	„
			1547 729	cal.
„ „	1 „	Benzophenon	1557 556	„
		Bildungswärme	−9 827	cal.
Verbrennungswärme von	1 Mol.	Essigsäure, fest	210 675	cal.
„ „	1 „	Benzol, fest .	777 262	„
			987 937	cal.
„ „	1 „	Acetophenon .	1001 400	„
		Bildungswärme	−13 463	cal.

Beide Processe sind daher ebenfalls endotherm, aber die Bildung der Ketone erfordert hier eine geringere

[1]) Ber. 6, 536.

[2]) Abhandl. VI dies. Journ. [2] 33, 257.

Energiezufuhr, als bei ihrer Entstehung aus den Säuren. Genau dieselbe Differenz zwischen Acetophenon und Benzophenon, wie oben, ergiebt sich auch hier. Die Bildungswärme des Acetophenons ist um 3636 cal. höher als die des Benzophenons.

Setzt man in die letzten Gleichungen die einzelnen Körper nicht mit ihren Verbrennungswärmen, sondern mit den Bildungswärmen aus den Elementen, ein, so ergeben sich die Werthe folgendermassen:

Für Benzophenon:

Erstes System:

Bildungswärme von 1 Mol. Benzoësäure . . .	94 533 cal.
„ „ 1 „ Benzol, fest . . .	−6 262 „
	88 271 cal.

Zweites System:

Bildungswärme von 1 Mol. Benzophenon . . .	9 444 cal.
„ „ 1 „ Wasser, flüssig . .	69 000 „
	78 444 cal.

Die Differenz beider Systeme 88 271—78 444 beträgt 9827 cal.

Für Acetophenon:

Erstes System:

Bildungswärme von 1 Mol. Essigsäure, fest . .	115 325 cal.
„ „ 1 „ Benzol, fest . . .	−6 262 „
	109 063 cal.

Zweites System:

Bildungswärme von 1 Mol. Acetophenon . . .	26 600 cal.
„ „ 1 „ Wasser, flüssig . .	69 000 „
	95 600 cal.

Die Differenz beider Systeme 109 063—95 600 beträgt 13463 cal.

Eine dritte Darstellungsweise des Benzophenons, welche ebenfalls von Kollaritz und Merz angewandt ist, beruht auf der Einwirkung von Benzol auf Benzoësäureanhydrid bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O + 2\,C_6H_6 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + H_2O.$$

Nach Ausweis der thermochemischen Daten muss dieser Process leichter verlaufen, als die vorhergehenden:

Verbrennungswärme von 1 Mol. Benzoësäureanhydrid	1556 185	cal.
„ „ 2 „ Benzol, fest . . .	1554 524	„
	3110 709	cal.
„ „ 2 „ Benzophenon . . .	3115 112	„
Bildungswärme von 2 Mol. Benzophenon	−4 403	cal.

Der Process ist zwar ebenfalls endotherm, aber er erfordert für 1 Mol. Benzophenon nur die Zufuhr einer Energiemenge, welche 2202 cal. entsprechend ist.

Endlich lassen sich die Ketone noch aus 2 Mol. Kohlenwasserstoffen, wobei jedes Molekül 1 Atom Wasserstoff abgiebt, während das zweiwerthige Carbonyl CO an deren Stelle tritt, ableiten:

$$2\,C_6H_6 - H_2 + CO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle CO\,,$$

$$C_6H_6 + CH_4 - H_2 + CO = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle CO\,.$$

Wir erhalten somit, aus der Vergleichung des Wärmewerthes von 2 Mol. Benzol mit dem des Benzophenons, zugleich den Vertretungswerth einer 2 Wasserstoffatome in Ketonstellung ersetzenden Carbonylgruppe. Es ist die

Verbrennungswärme von 2 Mol. Benzol, fest . . .	1554 524	cal.
„ „ 1 „ Benzophenon . . .	1557 556	„
Differenz	3 032	cal.

Durch den Eintritt der Carbonylgruppe an Stelle von 2 Wasserstoffatomen ist daher hier die Verbrennungswärme um 3 Cal. erhöht worden.

Bei der Vergleichung der Verbrennungswärme des Acetophenons mit der von 1 Mol. Methan und 1 Mol. Benzol, ergiebt sich folgender Werth:

Verbrennungswärme von 1 Mol. Methan[1]), Gas . .	213 500	cal.
„ „ 1 „ Benzol, fest . . .	777 262	„
	990 762	cal.
„ „ 1 „ Acetophenon . . .	1001 400	„
Differenz	10 638	cal.

Bei dieser Berechnung ist, um nicht willkürliche Zahlen einzusetzen, dem gasigen Aggregatzustande des Methans keine

[1]) Nach Berthelot, Ann. Chim. [5] **23**, 178.

Rechnung getragen. Nimmt man an, dass der Unterschied der Verbrennungswärme zwischen festem Methan und Methangas ebenso gross sei, wie der Unterschied der Verbrennungswärmen des dampfförmigen und des festen Benzols, so würde obige Differenz auf etwa 20 Cal. ansteigen, oder es würde die Carbonylgruppe bei der Substitution in der Methanreihe einen wesentlich verschiedenen, aber wenigstens in die gleiche Richtung fallenden Werth erhalten. Hierüber können erst weitere Untersuchungen entscheiden.

Zum Schluss sei noch auf die Beziehungen des Acetophenons zum Benzaldehyd hingewiesen. Das Acetophenon lässt sich als ein Benzaldehyd betrachten, in welchem der in der Aldehydstellung befindliche Wasserstoff durch eine CH_3-Gruppe ersetzt ist. In den homologen Reihen bedingt diese Vertretung einen Zuwachs der Verbrennungswärme von 156 Cal. Es würde demnach, wenn hier dieselben Bedingungen walteten wie dort, dem flüssigen Acetophenon die Verbrennungswärme von:

1 Mol. Benzaldehyd [1])	841 746 cal.
	156 000 „
	997 746 cal.

zukommen, während wir 1003 440 cal. gefunden haben. Die Differenz von 5694 cal. zwischen dem berechneten und gefundenen Werth ist durch die Verschiedenheit des chemischen Charakters der beiden Verbindungen bedingt.

C. Oxybenzoësäuren.

1. Orthooxybenzoësäure, Salicylsäure

$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$. 138.

Der Wärmewerth der Salicylsäure war früher von uns durch Verbrennen mit Kaliumchlorat bestimmt und zu 712 356 cal. gefunden worden.[2]) Inzwischen ist die Säure

[1]) Abhandl. XIII, dies. Journ. [2] **36**, 3.

[2]) Abhandl. I, dies. Journ. [2] **31**, 303.

von Berthelot in comprimirtem Sauerstoff verbrannt und hat dabei einen Wärmewerth von 735 Cal. ergeben. Es war daher geboten, neue Bestimmungen vorzunehmen. Diese konnten, wegen des hohen Schmelzpunktes der Säure leider nicht durch directes Verbrennen der Säure im Lämpchen in freiem Sauerstoff vorgenommen werden. Wohl aber lässt sich der Wärmewerth der Salicylsäure aus dem leicht zu ermittelnden Wärmewerth ihrer Aether einerseits, und andererseits durch Vergleichung der Wärmewerthe der Aether der Salicylsäure und der Benzoësäure ableiten, da dieselben Differenzen, welche die beiden Aetherarten zeigen, auch bei den Säuren obwalten müssen.

a) Salicylsäure-Methyläther $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOCH_3\end{cases}$. 152.

Es wurden drei verschiedene Präparate verwandt. Das erste von Trommsdorff wurde, um freie Säure zu entfernen, mit Sodalösung geschüttelt, dann im Dampfstrome rectificirt; farblose Flüssigkeit von 1,1880 spec. Gew. bei 15°; diente zu den Bestimmungen 1 bis 5.

Das zweite Präparat war von uns selbst dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Methylalkohol und Salicylsäure. Nach vorsichtigem Abdunsten des Ueberschusses von Methylalkohol wurde der Aether mit Sodalösung gewaschen, im Dampfstrome rectificirt und, ebenso wie das vorige Präparat, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Eine Destillation ohne einströmenden Dampf vorzunehmen, ist bei den Aethern der Salicylsäure nicht zu empfehlen, da dabei partielle Zersetzung eintritt. Spec. Gew. 1,1885 bei 15°. Dieses Präparat diente zu den Bestimmungen 6 bis 11.

Das dritte Präparat war von Schimmel und Co., ebenfalls synthetisch, dargestellt. Es reagirte völlig neutral, nach dem Entwässern mit geschmolzenem Chlorcalcium hatte es 1,1875 spec. Gew. bei 15°. Es wurde zu den Bestimmungen 12 bis 15 verwandt.

Wärmewerth des Salicylsäure-Methyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	5967	906 984
2.	5903	897 256
3.	5922	900 144
4.	5884	894 368
5.	5889	895 128
6.	5880	893 760
7.	5853	889 656
8.	5916	899 232
9.	5893	895 736
10.	5933	901 816
11.	5928	901 056
12.	5935	902 120
13.	5952	904 704
14.	5922	900 144
15.	5920	899 840
Mittel	5913	898 776
Bildungswärme		129 224

b) Salicylsäure-Aethyläther $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases}$. 166.

Präparat von Trommsdorff, wurde mit wässriger Sodalösung gewaschen, im Dampfstrome destillirt und mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Spec. Gew. 1,178 bei 15°.

Wärmewerth des Salicylsäure-Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6328	1050 448
2.	6341	1052 606
3.	6328	1050 448
4.	6353	1054 598
5.	6313	1047 958
6.	6352	1054 432
Mittel	6336	1051 748
Bildungswärme		139 252

c) Salicylsäure-Propyläther $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_3H_7\end{cases}$. 180.

Von uns selbst dargestellt aus Salicylsäure und normalem Propylalkohol auf gleiche Weise wie beim Methyläther angegeben. Spec. Gew. 1,0985 bei 15°.

Wärmewerth des Salicylsäure-Propyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6699	1205 820
2.	6714	1208 520
3.	6689	1204 020
Mittel	6701	1206 120
Bildungswärme		147 880

d) Salicylsäure-Isobutyläther $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_4H_9\end{cases}$. 194.

Von uns selbst dargestellt aus Isobutylalkohol und Salicylsäure. Spec. Gew. 1,069 bei 15°.

Wärmewerth des Salicylsäure-Isobutyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7038	1365 372
2.	7052	1369 088
3.	7036	1364 984
4.	7047	1367 118
5.	7035	1364 790
Mittel	7042	1366 270
Bildungswärme		150 730

Nach Abhandlung XIII[1]) beträgt die Bildungswärme der zusammengesetzten Alkyläther, wenn die Säure fest, Alkohol und Aether aber beide flüssig sind, —4,7 Cal. Ziehen wir daher von der bekannten Verbrennungswärme der Aether zunächst die Verbrennungswärme des Alkohols, wozu uns die in Abhandlung V, S. 424 gegebenen Werthe dienen, und dann noch 4,7 Cal. ab, so ergiebt der verbleibende Rest die gesuchte Verbrennungswärme der Säure. Auf diese Weise finden wir die Verbrennungswärme der Salicylsäure aus dem

Salicylsäure-Methyläther	zu	725 582 cal.
Salicylsäure-Aethyläther	zu	722 457 „
Salicylsäure-Propyläther	zu	720 364 „
Salicylsäure-Isobutyläther	zu	725 864 „
	Im Mittel	723 567 cal.

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 16.

Vergleicht man ferner die Verbrennungswärmen der zusammengehörenden Aether der Benzoësäure und der Salicylsäure, so erhält man gleichmässige Differenzen, welche unter sich nur innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Abweichungen zeigen, nämlich:

	Benzoë-säure	Salicyl-säure	Differenz
a. Methyläther . .	943 976	898 796	45 180
b. Aethyläther . .	1099 307	1051 748	47 559
c. Propyläther . .	1255 010	1206 120	48 890
d. Isobutyläther .	1411 972	1366 270	45 702

Dieselben Differenzen, wie hier zwischen den Verbrennungswärmen der Aether, müssen sich auch zwischen den Verbrennungswärmen der Benzoësäure und der Salicylsäure zeigen, und man erhält also die Verbrennungswärme der letzteren Säure, indem man diese Differenzwerthe von dem bekannten Werthe 770 467 cal. der Benzoësäure abzieht. Hiernach wird der Wärmewerth der Salicylsäure:

nach a . . .	725 287	cal.
„ b . . .	722 908	„
„ c . . .	721 577	„
„ d . . .	724 765	„
Mittel	723 634	cal.

Diese Zahlen, auf ganz verschiedene Weise ermittelt stehen in vollem Einklange mit den obigen und wir betrachten daher das Mittel beider Reihen 723 600 cal. als den Wärmewerth der Salicylsäure. Bemerkenswerth ist, dass hiernach der Wärmewerth der Benzoësäure beim Uebergang in Salicylsäure, welcher durch Ersatz eines Wasserstoffatoms einer Methingruppe durch ein Hydroxyl erfolgt, nur um 46,9 Cal.[1]) verringert wird, während nach Analogie der Phenole eine Verringerung des Wärmewerthes von 53,6 Cal. zu erwarten sein würde. Wir werden hierauf unten (S. 369) zurückkommen.

[1]) Hiernach ist ein Rechenfehler zu berichtigen, welcher sich in Abhandl. XIV, dies. Journ. [2] **36**, 140, findet.

2. Paraoxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$. 138.

Eine directe Verbrennung der Paraoxybenzoësäure im Glaslämpchen in freiem Sauerstoff ist ebensowenig ausführbar, wie die der Salicylsäure, weil der Schmelzpunkt der Säure (210°) so hoch liegt, dass vom Docht aus, selbst unter Einfügung zahlreicher Platindrähte, eine zur Schmelzung hinreichende Uebertragung von Wärme nicht möglich ist. Wir waren daher auf die Verbrennung der Aether angewiesen, um aus deren Wärmewerth den der Säure abzuleiten.

a) Paraoxybenzoësäure-Methyläther

$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOCH_3\end{cases}$. 152.

Dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in methylalkoholische Lösung von Paraoxybenzoësäure, wie bei dem Salicylsäureäther. Das durch Destillation von Methylalkohol und durch Waschen mit kohlensaurem Natrium von freier Säure befreite Produkt wurde mehrfach aus Aether umkrystallisirt, wobei der Aether in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 117° erhalten wurde. In der Originalarbeit von Ladenburg und Fitz[1]), über Derivate der Paraoxybenzoësäure, findet sich der Schmelzpunkt 17° angegeben, und diese Zahl ist in alle Lehrbücher übergegangen. Sie beruht jedoch auf einem Druckfehler, da Herr Prof. Ladenburg, nach brieflicher Mittheilung desselben, ebenfalls 117° gefunden hat.

Wärmewerth des festen Paraoxybenzoësäure-Methyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	5848	888 896
2.	5838	887 376
3.	5846	888 592
4.	5868	891 936
Mittel	5850	889 200
Bildungswärme		138 800

[1]) Ann. Chem. 141, 251.

b) Paraoxybenzoësäure-Aethyläther

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases} \quad 166.$$

Darstellungsweise wie beim Methyläther. Bei 113° schmelzende Krystalle.

Wärmewerth des festen Paraoxybenzoësäure-Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6281	1042 646
2.	6277	1041 982
3.	6302	1046 132
4.	6280	1042 480
Mittel	6285	1043 310
Bildungswärme		147 690

c) Paraoxybenzoësäure-Propyläther

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_3H_7\end{cases} \quad 180.$$

Darstellungsweise wie beim Methyläther, unter Verwendung von normalem Propylalkohol. Aus Aether krystallisirt bildet das Präparat schöne, farblose, breite Prismen von 96,2° Schmelzpunkt.

Wärmewerth des festen Paraoxybenzoësäure-Propyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6669	1200 420
2.	6650	1197 000
3.	6666	1199 880
4.	6702	1206 520
5.	6665	1199 700
6.	6703	1206 540
7.	6666	1199 880
8.	6667	1200 060
9.	6667	1200 060
Mittel	6673	1201 117

Vergleichen wir die zusammengehörenden Salicylsäure- und Paraoxybenzoësäure-Aether, so finden wir für die letzteren geringere Wärmewerthe als für die ersteren:

	Salicylsäure	Paraoxybenzoësäure	Differenz
Methyläther	898 796	889 200	9596 cal.
Aethyläther	1051 748	1043 310	8438 „
Propyläther	1206 120	1201 117	5003 „

Ein Theil dieser Differenz erklärt sich aus dem verschiedenen Aggregatzustand der mit einander verglichenen Körper. Besässe die Salicylsäure genau gleichen Wärmewerth wie die Paraoxybenzoësäure, und verliefe die Wärmetönung im Aetherbildungsprocess ganz gleichförmig in beiden Reihen, so müssten die Salicylsäureäther, weil sie flüssig sind, gegenüber den festen Paraoxybenzoësäureäthern, einen der Schmelzwärme der letzteren entsprechenden höheren Wärmewerth besitzen. Ob die Schmelzwärme jedoch die Höhe obiger Differenz erreicht, ist zweifelhaft und es wird daher wahrscheinlich, dass der Salicylsäure ein etwas höherer Wärmewerth zukommt, als der Paraoxybenzoësäure.

Diese Anschauung wird bestätigt, wenn wir den Wärmewerth der Paraoxybenzoësäure auf gleiche Weise aus dem ihrer Aether ableiten, wie dieses oben bei der Salicylsäure geschehen ist. Ein Analogon für die Bildung eines festen Aethers aus flüssigem Alkohol und fester Säure haben wir in dem obigen Beispiel des Tribenzoësäure-Glycerids. Wir haben gefunden (S. 356), dass die negative Wärmetönung dieses Processes für jedes in die Reaction eintretende Säuremolekül 3990 cal. beträgt. Ziehen wir daher diese Zahl und den Wärmewerth des zugehörigen Alkohols von der ermittelten Verbrennungswärme des Aethers ab, so ergiebt die Differenz den gesuchten Werth der Säure. Auf diese Weise finden wir den Wärmewerth der Paraoxybenzoësäure aus dem

Paraoxybenzoësäure-Methyläther	zu	716 716	cal.
Paraoxybenzoësäure-Aethyläther	zu	714 729	„
Paraoxybenzoësäure-Propyläther	zu	716 071	„
	Im Mittel	715 839	cal.

Hiernach würde also der Wärmewerth der Paraoxybenzoësäure um 7761 cal. geringer, als der der Salicylsäure sein. Vergleicht man andererseits den so ermittelten Wärmewerth der Paraoxybenzoësäure mit dem der Benzoësäure, so ergiebt sich eine Differenz von 54,6 Cal. oder sehr annähernd derselbe Werth, welchen wir bei den Phenolen, für die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe, gefunden haben. Es würde hiermit die Paraoxybenzoësäure der allgemeinen Regel entsprechen, während die Salicylsäure eine Ausnahmestellung einnimmt.

Wir behalten uns vor, hierauf zurückzukommen, sobald unsere Vorarbeiten für die Verwendung der Berthelot'schen Methode für die Verbrennung in comprimirtem Sauerstoff zum Abschluss gebracht und wir dadurch in den Stand gesetzt sein werden, auch solche Körper verbrennen zu können, deren directe Untersuchung nach der jetzt befolgten Methode nicht ausführbar ist.

Leipzig, im September 1887.

Untersuchungen über Isatosäure und Abkömmlinge derselben;

mitgetheilt von

E. von Meyer.

IV. Ueber Isatosäure;

von

Georg Schmidt.[1])

Die nachfolgend mitgetheilten Versuche haben einmal dazu gedient, die Identität der Isatosäure mit der auf anderem Wege gewonnenen Anthranilcarbonsäure sicher zu bestätigen, sodann ist durch dieselben die Kenntniss von dem chemischen Verhalten dieser Säure erweitert worden.

Einwirkung von Aethylalkohol auf Isatosäure.

Carboxyl-Anthranilsäureäthyläther:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NH(COOH)\end{cases}.$$

Wenn man Isatosäure aus Alkohol umkrystallisirt, so ist es auffallend, dass dieses Lösungsmittel nach dem Abdestilliren stets eine blaue Fluorescenz zeigt und einen

[1]) Vergl. die Abhandlungen I—III dies. Journ. [2] **33**, 18 ff. Die Veröffentlichung obiger Arbeit, welche schon im Sommer 1885 wesentlich abgeschlossen war, ist durch Umstände besonderer Art verzögert worden. E. v. M.

schwachen angenehmen Geruch besitzt. Auch geben die Analysen von Isatosäure, welche aus Alkohol umkrystallisirt worden war, keine genauen Resultate (es wurde deshalb als geeigneteres Lösungsmittel für diese Säure später Aceton verwandt). Diese Beobachtung drängte die Vermuthung auf, dass durch Einwirkung von Alkohol auf Isatosäure letztere verändert wird.

Isatosäure wurde mit einem grossen Ueberschuss von Aethylalkohol (ca. 1 : 5) im Rohr eingeschlossen und im Paraffinbade auf 100° erhitzt. Bei dieser Temperatur fand noch keine erhebliche Einwirkung statt, auch bei 120° war noch ein grosser Theil von unzersetzter Isatosäure vorhanden, obwohl beim Oeffnen des Rohres Kohlensäure entwich. Hält man die Temperatur mehrere Stunden auf 130°—140°, so findet man nach dem Erkalten eine dunkelbraune Lösung, und nach dem Verdunsten derselben auf dem Wasserbade bleibt ein Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt. Dieses Produkt ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber leicht von Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol aufgenommen. Da aus den genannten Lösungsmitteln die Substanz nicht rein erhalten werden konnte, so wurde dieselbe der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen; hierbei ging ein Oel über, welches dem Wasser durch Aether entzogen wurde. Nach Verdampfen des letzteren wurde die zurückgebliebene, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

Die Analyse liess dieses Oel als Anthranilsäureäthyläther erkennen.

I. 0,2603 Grm. Substanz gaben 0,6254 Grm. CO_2 (0,1705 Grm. C) und 0,1625 Grm. H_2O (0,0180 Grm. H).

II. 0,3035 Grm. Substanz gaben bei 9° und 763 Mm. Druck 21,6 Ccm. N (0,0260 Grm. N).

Formel:		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_9	= 108	65,45%	65,52%	—
H_{11}	= 11	6,67 „	6,92 „	—
N	= 14	8,49 „	—	8,59%
O_2	= 32	19,39 „	—	—
	165	100,00%		

Sobald mit den Wasserdämpfen nichts mehr übergeht, unterbricht man diese Operation und kocht nun den in der Retorte enthaltenen Rückstand in einem Kolben mit viel Wasser. Die schwarze, harzige Masse schmilzt zuerst unter dem Wasser, bei längerem Kochen aber löst sich ein Theil derselben, und aus dem heissen Filtrate scheiden sich beim Erkalten gelblich gefärbte Nadeln ab. Das ungelöst Gebliebene wird noch einige Male mit kochendem Wasser behandelt, bis im Filtrate keine Abscheidung mehr stattfindet. Jene haarfeinen Nadeln kann man durch öfteres Umkrystallisiren farblos erhalten. Dieselben sind erst dann vollkommen rein, wenn die Mutterlaugen ungefärbt sind, und wenn sich beim Lösen der Nadeln mit heissem Wasser am Boden des Gefässes keine Oeltröpfchen mehr abscheiden. Die reine Substanz schmilzt bei 126°. Sie wird ebenfalls schon in der Kälte von den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen; von verdünntem Ammoniak wird sie leicht gelöst und daraus unverändert durch Salzsäure wieder abgeschieden, wie der gleiche Schmelzpunkt ergab.

Analyse:

I. 0,2553 Grm. Substanz gaben 0,5384 Grm. CO_2 (0,1468 Grm. C) und 0,1252 Grm. H_2O (0,0138 Grm. H).

II. 0,3149 Grm. Substanz gaben 0,6636 Grm. CO_2 (0,1809 Grm. C) und 0,1559 Grm. H_2O (0,0173 Grm. H).

III. 0,3290 Grm. Substanz gaben bei 12° und 744 Mm. Druck 19,4 Ccm. N (0,0225 Grm. N).

IV. 0,2217 Grm. Substanz gaben bei 11° und 761 Mm. Druck 12,8 Ccm. N (0,0152 Grm. N).

V. 0,1975 Grm. Substanz gaben bei 11° und 764 Mm. Druck 11,4 Ccm. N (0,0133 Grm. N).

Für die Formel $C_{10}H_{11}NO_4$:

	Berechnet:		Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{10} = 120	57,42%		57,51	57,47	—	—	—
H_{11} = 11	5,26 „		5,44	5,49	—	—	—
N = 14	6,70 „		—	—	6,85	6,89	6,75
O_4 = 64	30,62 „		—	—	—	—	—
209	100,00%						

Da den Analysen nach dieser Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_4$ hat, sich also vom Anthranilsäureäthyl-

äther $C_9H_{11}NO_2$ nur durch den Mehrgehalt der Bestandtheile eines Moleküls Kohlensäure unterscheidet, die Substanz auch stark saure Eigenschaften besitzt, so liegt die Vermuthung nahe, dass hier ein carboxylirtes Derivat des Anthranilsäureäthyläther entstanden sei.

Dass eine solche Verbindung vorliegt, ergiebt die Behandlung derselben mit Salzsäure:

Schliesst man dieses Produkt mit conc. reiner Salzsäure im Rohr ein und erwärmt dasselbe im Paraffinbade einige Zeit auf 150°, so geht die Substanz vollkommen in Lösung. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure und Chloräthyl, welch' letzteres leicht an der grüngesäumten Flamme erkannt wurde. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade vollständig ein und krystallisirt sodann den Rückstand aus wenig schwach salzsäurehaltigem Wasser um, so erhält man in schönen, farblosen Nadeln salzsaure Anthranilsäure, welche durch ihre bekannten Eigenschaften (Schmelzpunkt 191°) und Ueberführung in Anthranilsäure, hinreichend als solche charakterisirt wurde.

Die Umsetzung hatte also nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NH(COOH)\end{cases}}_{\text{Carboxyl-Anthranilsäureäther.}} + 2HCl = CO_2 + C_2H_5Cl + \underbrace{C_6H_4NH_2, COOH.HCl}_{\text{salzsaure Anthranilsäure.}}$$

Um die neue Säure näher zu charakterisiren, versuchte ich einige Salze darzustellen.

Die heiss gesättigte Lösung giebt auf Zusatz von kohlensaurem Baryt unter Entwicklung von Kohlensäure ein Barytsalz, welches aus dem heissen Filtrat in kleinen, glänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirt; dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser. Näher untersucht wurde das Silbersalz.

Die in verdünntem Ammoniak gelöste Säure giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber sofort eine reichliche Fällung von weissen, mikroskopischen Nadeln. Krystallisirt man diesen Niederschlag aus heissem Wasser um, so erhält man das Salz in schönen, langen, prismatischen Krystallen,

die beim Stehen im Tageslicht etwas dunkeln. Dieselben sind auch in heissem Alkohol löslich.

I. 0,2252 Grm. der Silberverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0772 Grm. Ag.

II. 0,3075 Grm. des Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1051 Grm. Ag.

Nach der Formel $C_{10}H_{10}NO_4Ag$:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
34,14% Ag	34,28%	34,18%

Nach diesen Versuchen kann die beschriebene Carbonsäure als einbasische Säure und zwar als Carboxyl-Anthranilsäureäthyläther betrachtet werden, und zwar von folgender Constitution[1]):

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NH(COOH).\end{cases}$$

Einwirkung von Methylalkohol auf Isatosäure.

Carboxyl-Anthranilsäuremethyläther:

$$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\NH(COOH).\end{cases}$$

Da die Ausbeute bei der Behandlung von Isatosäure mit Aethylalkohol nur eine geringe war, und sich namentlich beim Kochen mit Wasser in ziemlicher Menge eine schwarze, harzige Masse abschied, die sich nicht weiter verarbeiten liess, so wandte ich den Methylalkohol an, in der Hoffnung eine bessere Ausbeute zu erzielen.

Isatosäure (5 Grm.) wurde mit Methylalkohol (15 Grm.) im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt, die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, und der gelbe Rückstand mit Wasserdämpfen behandelt. Hierbei ging in milchiger Form ein Oel über, welches dem Wasser durch Aether entzogen wurde. Nach Verdunsten des letzteren wurde das gelbliche Liquidum über Chlorcalcium getrocknet und analysirt. Wie zu erwarten war, hatte es die Zusammensetzung des Anthranilsäuremethyläthers.

[1]) Die obigen Versuche lassen übrigens auch die Deutung zu, dass die Säure Carboxäthyl-Anthranilsäure: $C_6H_4\begin{cases}COOH\\NHCOOC_2H_5\end{cases}$ ist; für diese Auffassung spricht die Beständigkeit derselben. E. v. M.

I. 0,2530 Grm. Subtanz gaben 0,5892 Grm. CO_2 (0,1607 Grm. C) und 0,1400 Grm. H_2O (0,0155 Grm. H).

II. 0,1860 Grm. Substanz gaben bei 19° und 764 Mm. Druck 15,4 Ccm. N (0,0178 Grm. N).

Formel:	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_8 = 96	63,58%	63,52%	—
H_9 = 9	5,96 „	6,14 „	—
N = 14	9,27 „	—	9,57%
O_2 = 32	21,19 „	—	—
151	100,00%		

Aus dem in der Retorte bleibenden Rückstand erhält man durch Kochen mit Wasser den in kleinen Nadeln krystallisirenden Carboxyl - Anthranilsäuremethyläther. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist derselbe vollkommen rein. Die Ausbeute an dieser Substanz ist bei weitem besser, als die an der Aethylverbindung.

Analysen:

I. 0,2222 Grm. Substanz gaben 0,4509 Grm. CO_2 (0,1229 Grm. C) und 0,0963 Grm. H_2O (0,0106 Grm. H).

II. 0,2323 Grm. Substanz gaben bei 17° und 761 Mm. Druck 14,4 Ccm. N (0,0167 Grm. N).

Formel:	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_9 = 108	55,38%	55,34%	—
H_9 = 9	4,62 „	4,81 „	—
N = 14	7,18 „	—	7,24%
O_4 = 64	32,82 „	—	—
195	100,00%		

Der Carboxyl-Anthranilsäuremethyläther schmilzt bei 176° und wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

Das Silbersalz, erhalten durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silber, krystallisirt in kleinen Nadeln, ist aber weniger gut charakterisirt, als das der Aethylverbindung, zersetzt sich auch schneller.

Um aus dem Carboxyl-Anthranilsäuremethyläther Kohlensäure abzuspalten und denselben in Anthranilsäuremethyläther überzuführen, wurden folgende Versuche angestellt:

Derselbe, mit Wasser im Rohr eingeschlossen und auf 120° erhitzt, ging zwar in Lösung, schied sich aber beim

Erkalten unverändert und zwar in farblosen Nadeln wieder ab. Hieraus lässt sich ersehen, dass der neben dem Carboxylderivat erhaltene entsprechende Anthranilsäureäther nicht erst durch theilweise Zersetzung der Säure beim Kochen mit Wasser entsteht, sondern dass derselbe bei der Einwirkung von Alkohol zugleich mit der carboxylirten Verbindung gebildet wird.

Ferner wurde die vollständig trockne Aethersäure in einer Retorte im Oelbade allmählich auf 175° erhitzt, unter dauerndem Ueberleiten von Salzsäuregas. Zwar spaltete sich hierbei Kohlensäure ab, doch der salzsaure Aether wurde nicht erhalten.

Ein Theil der Substanz hatte sich unverändert als Sublimat am Retortenhals angesetzt, während der andere Theil eine weitere Umsetzung erfahren hatte. — Auch durch Kochen mit Kalkmilch trat zu weit gehende Zersetzung ein.

Da die letztgenannten Substanzen zu stark einwirkten, so nahm ich einen indifferenten Körper zu Hilfe. Das Carboxylderivat wurde mit Glycerin längere Zeit auf 200° erhitzt. Unter Entweichen von Kohlensäure ging die Substanz in Lösung. Die röthlich gefärbte, stark blau fluorescirende Flüssigkeit blieb auf Zusatz von Wasser vollkommen klar. Schüttelt man dieselbe mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des letzteren in geringer Menge ein Oel zurück, welches allem Anschein nach Anthranilsäuremethyläther war. Da die Menge des Oeles eine zu unbedeutende war, so konnten weitere Versuche zur Feststellung der Identität mit dem Anthranilsäuremethyläther nicht angestellt werden.

Einwirkung von Phenol auf Isatosäure.

Anthranilsäurephenyläther: $C_6H_4NH_2$, $COOC_6H_5$.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche festgestellt war, wie die Alkohole der Fettsäurereihe auf Isatosäure einwirken, schien es von Interesse, zu erfahren, ob das Phenol, welches den tertiären Alkoholen zugezählt wird, sich in gleicher Weise gegen diese Säure verhält.

Isatosäure (1 Thl.) wurde mit Phenol ($1^1/_2$ Thl.) in einem Kölbchen im Oelbade auf 180° erhitzt, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure die Isatosäure in Lösung ging. Dampft man diese auf dem Wasserbade ein, so bleibt, nachdem sich das überschüssige Phenol verflüchtigt hat, ein rothbraunes Oel zurück, welches beim Erkalten, ganz ähnlich dem Phenol, in nadelartigen Krystallen erstarrt. Dieselben sind vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, auch von kochendem Wasser werden sie nur in ganz geringer Menge aufgenommen; in mikroskopisch kleinen, erstarrenden Oeltröpfchen scheidet sich die Substanz aus dem heissen, wässrigen Filtrat wieder ab, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Aus Aether und aus Alkohol, welche das Produkt leicht schon in der Kälte lösen, krystallisiren beim Verdunsten derselben gelbliche Nadeln aus, die durch öfteres Umkrystallisiren farblos erhalten werden können; ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°. Setzt man zu der alkoholischen Lösung der Substanz Wasser, so findet sofort Abscheidung von vollkommen homogenen, mikroskopischen Nadeln statt, ein Vorgang, durch welchen man leicht die letzten Spuren von etwa noch vorhandenem Phenol entfernen kann, da dasselbe in dem Weingeist gelöst bleibt. Unterwirft man diesen Körper der Destillation mit Wasserdämpfen, so schmilzt er erst und geht dann allmählich, aber nur sehr schwierig mit dem Dampf über. Im Destillat scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen Nädelchen und erstarrten Tröpfchen wieder ab; durch Ausschütteln mit Aether können diese dem Wasser entzogen werden. Die nach Verdunsten des Aethers hinterbleibenden weissen Nadeln schmelzen bei 70°, sind demnach das unzersetzte, ursprüngliche Produkt. Bei der Destillation für sich erleidet der Körper Zersetzung.

Da diese Verbindung mit Wasserdämpfen flüchtig war, so liess sich daraus schliessen, dass hier kein Carboxylderivat, sondern vielmehr ein Aether entstanden sei; diese Vermuthung wurde durch die Analyse bestätigt.

Die zur Analyse verwandte Substanz wurde mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2723 Grm. Substanz gaben 0,7334 Grm. CO_2 (0,2000 Grm. C) und 0,1344 Grm. H_2O (0,0149 Grm. H).

II. 0,2940 Grm. Substanz gaben bei 17° und 759 Mm. Druck 16,8 Ccm. N (0,0194 Grm. N).

Formel:		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156	73,24%	73,45%	—
H_{11}	= 11	5,17 „	5,47 „	—
N	= 14	6,57 „	—	6,62%
O_2	= 32	15,02 „	—	—
	213	100,00%		

Isatosäure liefert demnach mit Phenol nur den Anthranilsäurephenyläther: $C_6H_4NH_2$, $COOC_6H_5$, nicht aber die zugehörige Carboxylverbindung wie bei Anwendung von Alkoholen der Fettsäurereihe.

Reduction der Isatosäure mittelst Eisenoxydul.

Durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Isatosäure hoffte ich zu schon bekannten Verbindungen zu gelangen, aus denen sich auf die Constitution jener Säure schliessen liesse. Zu diesem Zwecke wurde unter dauerndem Ueberleiten von Wasserstoff eine Eisenvitriollösung mit Natronlauge versetzt, doch so, dass dieselbe noch schwach sauer war, darauf fein gepulverte Isatosäure eingebracht, und nun Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zugegossen. Der anfangs bläulichweisse Niederschlag von Eisenoxydulhydrat färbte sich dunkler, die Reaction wurde durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Nachdem das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade eingeengt worden war, schieden sich beim Erkalten kleine, weisse Nädelchen daraus ab. Dieselben wurden vom anwesenden Chlornatrium durch Ausziehen mit Aether, worin sie leicht löslich waren, getrennt. Nach dem Verdunsten des letzteren wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die sich nun abscheidenden langen, weissen Nadeln waren Anthranilsäure (Schmelzpunkt 145°); mit salpetriger Säure behandelt, setzten sie sich in Salicylsäure um.

Reduction der Isatosäure mit Zinkstaub in Eisessiglösung.

Isatosäure wurde mit der fünffachen Menge Eisessig übergossen, und Zinkstaub in kleinen Portionen beigefügt. Digerirt man diese Mischung unter öfterem Umschütteln längere Zeit auf dem Wasserbade bei 60°, so entweicht hierbei in geringer Menge Kohlensäure. Nach dem Abfiltriren scheiden sich beim Erkalten fast farblose, rhombische Prismen aus der Flüssigkeit ab. Den Rückstand übergiesst man von Neuem mit Eisessig, erwärmt einige Zeit und filtrirt wieder. Diese Operation wiederholt man mehrere Male, bis im Filtrat nichts mehr auskrystallisirt. Lässt man die Temperatur über 60° steigen, so wird noch ein Nebenprodukt gebildet, welches im Filtrat weisse Wolken bildet; von diesem Körper sind die prismatischen Krystalle sehr schwer zu reinigen. Oft bildet sich bei höherer Temperatur nur jene flockige Substanz; dieselbe ist weiter unten genauer beschrieben.

Die Krystalle, welche man bekommt, wenn die Temperatur 60° nicht übersteigt, scheiden sich, wie schon erwähnt, aus Eisessig in Prismen ab, ebenso aus Aether; aus absolutem Alkohol erhält man sie in Octaëdern, unter Umständen auch in Nadeln, aus verdünntem Alkohol in Blättchen, in der gleichen Form aus Aceton, von dem die Substanz schon in der Kälte gelöst wird. Bei einiger Vorsicht gelingt es, die Verbindung aus heissem Wasser umzukrystallisiren, ohne dass sich Kohlensäure abspaltet; sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in weissen Nadeln ab. Kocht man aber das Produkt anhaltend mit Wasser, so geht Kohlensäure weg. Bei ca. 230° beginnt die Substanz sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

Das rein weisse, fein gepulverte Produkt wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

I. 0,2369 Grm. Substanz gaben 0,5107 Grm. CO_2 (0,1393 Grm. C) und 0,0733 Grm. H_2O (0,0081 Grm. H).

II. 0,2246 Grm. Substanz gaben 0,4848 Grm. CO_2 (0,1322 Grm. C) und 0,0706 Grm. H_2O (0,0078 Grm. H).

III. 0,2027 Grm. Substanz gaben 0,4378 Grm. CO_2 (0,1194 Grm. C) und 0,0604 Grm. H_2O (0,0067 Grm. H).

IV. 0,2945 Grm. Substanz gaben bei 18° und 751 Mm. Druck 22,4 Ccm. N (0,0255 Grm. N).

V. 0,1902 Grm. Substanz gaben bei 8° und 759 Mm. Druck 13,9 Ccm. N (0,0167 Grm. N).

Die Analysen geben für die Formel $C_9H_5NO_3$ passende Werthe.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
$C_9 = 96$	58,89%	58,80%	58,86%	58,90%	—	—
$H_5 = 5$	3,07 „	3,43 „	3,49 „	3,30 „	—	—
$N = 14$	8,59 „	—	—	—	8,68%	8,81%
$O_3 = 48$	29,45 „	—	—	—	—	—
163	100,00%					

Der Nachweis, dass dieses Produkt mit der Anthranilcarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}CO\\NCOOH\end{cases}$ identisch ist, wird weiter unten geführt werden.

Einwirkung von Eisessig auf Isatosäure.

Verbindung: $C_{35}H_{27}N_5O_6$.

Da ich vermuthete, dass jenes flockige Produkt, welches sich beim Behandeln von Isatosäure mit Zinkstaub und Eisessig im Filtrat neben den prismatischen Krystallen abschied, durch Einwirkung des Eisessigs auf Isatosäure entstanden sei, so stellte ich folgenden Versuch an:

Isatosäure wurde mit Eisessig in einer Retorte am Rückflusskühler längere Zeit auf dem Sandbade digerirt; die Isatosäure löste sich vollkommen, während Kohlensäure entwich, bei fortgesetztem Kochen aber schieden sich allmählich gelbe Flocken in reicher Menge aus der zuerst klaren Flüssigkeit ab. Diese wurden von der heissen Mutterlauge abfiltrirt und sodann durch Abpressen vom noch anhaftendem Eisessig befreit. Die so erhaltene Substanz wird von allen den bekannteren Lösungsmitteln nur in ganz geringer Menge aufgenommen, und auch dieser gelöste Theil scheidet sich aus keiner jener Flüssigkeiten in Krystallen ab. Um das Produkt möglichst rein zu erhalten, wurde dasselbe, nachdem es vom Eisessig befreit worden war, andauernd mit Benzol gekocht, heiss abfiltrirt und getrocknet, darauf noch längere Zeit mit absolutem Alkohol digerirt. Die ungelöste, schwach gelblich gefärbte Substanz wurde

fein gepulvert, im Luftbade bei 100° getrocknet und nun zur Analyse verwandt.

I. 0,2278 Grm. Substanz gaben 0,5721 Grm. CO_2 (0,1560 Grm. C) und 0,0917 Grm. H_2O (0,0101 Grm. H).

II. 0,2039 Grm. Substanz gaben 0,5128 Grm. CO_2 (0,1398 Grm. C) und 0,0857 Grm. H_2O (0,0095 Grm. H).

III. 0,2110 Grm. Substanz gaben bei 11° und 754 Mm. Druck 20,3 Ccm. N (0,0240 Grm. N).

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung eines Körpers von der complicirten Zusammensetzung $C_{35}H_{27}N_5O_6$.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{35} = 420		68,52%	68,49%	68,58%	—
H_{27} = 27		4,40 „	4,46 „	4,66 „	—
N_5 = 70		11,42 „	—	—	11,38%
O_6 = 96		15,66 „	—	—	—
613		100,00%			

Die Substanz haftet fest am Glase, der Schmelzpunkt derselben konnte wegen seiner Höhe nicht bestimmt werden. Wie schon erwähnt, ist sie fast vollkommen unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; auch von kochender conc. Kalilauge wird sie nicht verändert. Wird sie mit alkoholischem Ammoniak im Rohr eingeschlossen und auf 150° erhitzt, so löst sie sich zum Theil und scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in Flocken unverändert wieder ab.

Erhitzt man die Verbindung mit conc. Salzsäure längere Zeit im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 190°, so setzt sich der grösste Theil mit der Salzsäure zu salzsaurer Anthranilsäure um. Filtrirt man den noch unveränderten Theil ab und dampft das Filtrat ein, so scheidet sich aus dem letzteren die salzsaure Anthranilsäure in Nadeln ab. Gasentwicklung wurde beim Oeffnen des Rohres nicht wahrgenommen.

In conc. kalter Schwefelsäure löst sich das Produkt unter schwacher Bräunung und wird daraus auf Zusatz von Wasser in Flocken wieder abgeschieden, und zwar unverändert, wie die Unlöslichkeit derselben und die Unbestimmbarkeit ihres Schmelzpunktes zeigten.

Durch kochende 50 procent. Schwefelsäure wird die Substanz nicht angegriffen, schliesst man dieselbe aber mit Schwefelsäure von jenem Procentgehalt im Rohr ein und

erhitzt dasselbe längere Zeit auf 160°, so geht sie vollkommen in Lösung. Auch hier findet beim Oeffnen des Rohres keine Gasentwicklung statt; dass die Substanz aber verändert worden ist, kann man leicht daran erkennen, dass auf Zusatz von Wasser keine Abscheidung erfolgt, was der Fall sein würde, wenn die ursprüngliche Verbindung noch vorhanden wäre. Fällt man die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, filtrirt den Niederschlag ab und dampft das Filtrat ein, so erhält man aus diesem in Nadeln das Barytsalz der Anthranilsäure. Dieses Salz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und das schwach schwefelsäurehaltige Filtrat eingedampft; in Nadeln setzte sich daraus schwefelsaure Anthranilsäure ab, deren Schmelzpunkt bei 188° lag.

Man kann annehmen, dass in der eben beschriebenen Verbindung ein Condensationsprodukt vorliegt, entstanden aus 5 Mol. Anthranilsäure unter Austritt von 4 Mol. Wasser; die Analysen lieferten für eine Verbindung von dieser Zusammensetzung passende Werthe (s. oben). Dass diese Ansicht einige Berechtigung hat, zeigen die letztgenannten Versuche: Salzsäure und wasserhaltige Schwefelsäure führen das Condensationsprodukt, ohne irgend welche Gasabscheidung, in Anthranilsäure über.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isatosäure.

Acetyl-Anthranilsäure: $C_6H_4N\begin{cases}H\\CH_3CO\end{cases}COOH$.

Um vielleicht einige Aufklärung über die Bildung des eben beschriebenen Condensationsproduktes zu erhalten, verwandte ich an Stelle des Eisessigs Essigsäureanhydrid und erhitzte damit Isatosäure (1 Thl. auf 3 Thle. Essigsäureanhydrid) in einer Retorte mehrere Stunden lang auf dem Sandbade am Rückflusskühler.

Ganz allmählich ging die Isatosäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Lösung. Aus der braunen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten in reichlicher Menge gelbe Blättchen und Nadeln ab, welche, vom Essigsäureanhydrid befreit, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind, etwas

schwerer von heissem Wasser, fast gar nicht aber von kaltem Wasser aufgenommen werden. Da die Analyse von der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz keine auf eine Formel gut passende Werthe gab, so wurde das Produkt zur weiteren Reinigung in kaltem Ammoniak gelöst, von dem geringen, ungelöst bleibendem Theile abfiltrirt und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Die so erhaltenen mikroskopischen Nadeln wurden nun nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus sich beim Erkalten fast weisse, zu warzenartigen Aggregaten vereinigte Blättchen von 180° Schmelztemperatur abschieden.

Den Analysen nach ist die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz nach der Formel $C_9H_9NO_3$ zusammengesetzt.

I. 0,2115 Grm. Substanz gaben 0,4682 Grm. CO_2 (0,1277 Grm. C) und 0,1044 Grm. H_2O (0,0115 Grm. H).

II. 0,2196 Grm. Substanz gaben 0,4862 Grm. CO_2 (0,1326 Grm. C) und 0,1040 Grm. H_2O (0,0115 Grm. H).

III. 0,2381 Grm. Substanz gaben bei 17° und 762 Mm. Druck 16,4 Ccm. N (0,0190 Grm. N).

IV. 0,1926 Grm. Substanz gaben bei 17° und 746 Mm. Druck 13,2 Ccm. N (0,0150 Grm. N).

Formel:		Berechnet:	Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_9	= 108	60,34%	60,37%	60,38%	—	—
H_9	= 9	5,03 „	5,47 „	5,25 „	—	—
N	= 14	7,82 „	—	—	8,01%	7,80%
O_3	= 48	26,81 „	—	—	—	—
	179	100,00%				

Silbersalz.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung dieser Substanz mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich in mikroskopischen Krystallen ein weisser Niederschlag ab, welcher in heissem Wasser löslich ist und hieraus in farblosen Nadeln krystallisirt.

0,2231 Grm. der Silberverbindung hinterliessen nach dem Glühen 00839 Grm. Ag.

Nach der Formel $C_9H_8NO_3Ag$

Berechnet:	Gefunden:
37,76%	37,60%

Die durch die Analysen ermittelte Zusammensetzung sowie alle Eigenschaften der eben beschriebenen Verbindung lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass dieselbe identisch ist mit der von Bedson und King[1]) und später von Jackson[2]) beschriebenen Acetyl-Anthranilsäure.[3])

Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isatosäure entsteht zuerst wahrscheinlich Acetyl-Anthranil, ein Körper, der sich, wie von Friedländer und Wleügel[4]) berichtet wird, sehr leicht durch Aufnahme von Wasser in Acetyl-Anthranilsäure umsetzt.

Da ja die Anhydride ähnlich den Chloriden wirken, Isatosäure aber, mit Benzoylchlorid zusammengebracht, Benzoylanthranil[5]) liefert, so lässt sich die Bildung von Acetyl-Anthranil aus Isatosäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid leicht erklären.

$$\underbrace{(C_6H_4N,\ CO)COOH}_{\text{Isatosäure}} + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O = CO_2 + CH_3COOH + \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\N(CH_3CO)\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Anthranil.}}$$

Der bei diesem Vorgange entstehende Eisessig bildet einestheils in ganz geringer Menge mit noch vorhandener Isatosäure jenes vorher beschriebene Condensationsprodukt, welches beim Behandeln der aus den Mutterlaugen abgeschiedenen Substanz mit Ammoniak ungelöst zurückbleibt, anderntheils führt er das Acetyl-Anthranil in jene Säure über.

Auch wenn man das von den Mutterlaugen befreite Produkt in ganz trocknem Benzol löst und so jede Zufuhr von Wasser vermeidet, so erhält man dennoch Acetyl-Anthranilsäure in kleinen, schwach gelblich gefärbten Blättchen. Diese Säure ist also nicht etwa erst durch das Reinigen mit Ammoniak oder durch das Umkrystallisiren aus Acetyl-Anthranil unter Wasseraufnahme entstanden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **37**, 752. [2]) Ber. **14**, 885.

[3]) Dieselbe Verbindung wurde auch dnrch Behandeln von Acetyl-Isatin mit Chromsäure erhalten, vergl. v. Meyer u. Bellmann, dies. Journ. [2] **33**, 31.

[4]) Ber. **16**, 2229. [5]) Dies. Journ. [2] **33**, 19.

Oxydationsversuche mit Isatosäure.

Merkwürdiger Weise erhält man dasselbe weisse Produkt wie durch Behandeln der Isatosäure mit Zinkstaub in Eisessiglösung bei Anwendung starker Oxydationsmittel.

Wird Isatosäure in Eisessig suspendirt und nach und nach Chromsäure im Ueberschuss zugefügt, so erwärmt sich die Flüssigkeit unter Kohlensäureentwicklung. Nachdem man längere Zeit die sich grün färbende Mischung auf einer Temperatur von 60° erhalten hat, lässt man dieselbe erkalten, es scheidet sich dann ein schwach gelblich gefärbtes Produkt ab, welches durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in fast weissen Prismen erhalten werden kann. Es ist schwierig, genau die Menge Chromsäure zu treffen, welche nöthig ist, um aus Isatosäure am meisten von diesem Körper zu erhalten; wird zu wenig Chromsäure zugesetzt, so bleibt ein Theil der gelben Isatosäure unverändert, ein Ueberschuss des Oxydationsmittels bewirkt andrerseits vollkommene Zersetzung.

Eine bessere Ausbeute ergab sich, als anstatt der Chromsäure übermangansaures Kali benutzt wurde, unter Beibehaltung derselben Bedingungen wie beim vorher erwähnten Oxydationsversuche. Sobald sich die Flüssigkeit braun gefärbt hat, wird sie noch heiss filtrirt, beim Erkalten scheiden sich aus dem Filtrat metallisch glänzende Blättchen ab. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man diese Substanz rein weiss.

Analysen:

I. 0,3411 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,7395 Grm. CO_2 (0,2016 Grm. C) und 0,1007 Grm. H_2O (0,0111 Grm. H).

II. 0,1893 Grm. Substanz gaben bei 9° und 758 Mm. Druck 14,4 Ccm. N (0,0166 Grm. N).

Formel:		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_9 =	96	58,89%	59,12%	—
H_5 =	5	3,07 „	3,27 „	—
N =	14	8,59 „	—	8,82%
O_3 =	48	29,45 „	—	—
	163	100,00%		

Wie schon erwähnt, ist dieses durch nascirenden Sauerstoff aus Isatosäure erhaltene Produkt vollkommen identisch

mit dem durch nascirenden Wasserstoff entstandenen Körper. Sowohl die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallformen, als auch die Schmelztemperatur beider Verbindungen sind gleich.

Der durch Reductions-, sowie durch Oxydationsmittel erhaltene Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie die Isatosäure, zersetzt sich ebenfalls bei 230° und zeigt auch das gleiche Verhalten wie jene Säure gegen verschiedene Reagentien.

Durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure erhält man salzsaure Anthranilsäure. Wird das Produkt in Alkohol suspendirt, und Salzsäuregas eingeleitet, so bildet sich der früher beschriebene salzsaure Anthranilsäureäther. In conc. Salpetersäure löst sich die Substanz bei gelindem Erwärmen, und es scheidet sich nach kurzem Stehen in Blättchen Nitroisatosäure ab (Schmelzpunkt zwischen 220° bis 230°). Von Ammoniak wird die Verbindung bei schwacher Wärme leicht gelöst, und das Amid der Anthranilsäure gebildet; beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem Magma von grossen, bei ca. 110° schmelzenden Krystallblättchen, welche als Anthranilamid erkannt wurden. Setzt man zu jener Lösung Salzsäure, so entweicht Kohlensäure, und es scheidet sich salzsaure Anthranilsäure ab.

Doch zeigen sich auch zwischen dem beschriebenen Produkt und der Isatosäure kleine Verschiedenheiten: Der Isatosäure ist die gelbe Färbung eigenthümlich, durch kein Lösungsmittel, auch unter Zuhilfenahme von Thierkohle gelang es, dieselbe ungefärbt zu erhalten.

Erwärmt man die Isatosäure mit Wasser, so beginnt dieselbe schon bei ca. 60° Kohlensäure abzuspalten, ohne vorher in Lösung zu gehen; jenes aus der Isatosäure erhaltene Produkt aber kann aus warmem Wasser, wenn vorsichtig verfahren wird, umkrystallisirt werden.

Um nun dieses letztere mit der gleich zusammengesetzten, nach Schmelzpunkt und Verhalten zu Alkalien gleichen Anthranilcarbonsäure vergleichen zu können, stellte ich dieselbe nach den Angaben von Friedländer und Wleügel[1]) aus Anthranil und Chlorkohlensäureäther dar.

[1]) Ber. 16, 2227.

Die so gewonnene Anthranilcarbonsäure wurde aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel sie sich in Nadeln, doch auch, je nach der Concentration und Reinheit der Lösungen in vollkommen ausgebildeten, rhombischen Prismen abschied. Aus heissem Wasser kann man allerdings die Verbindung in weissen Nadeln erhalten, beim Kochen aber spaltet sich Kohlensäure ab.

Erwärmt man die Anthranilcarbonsäure mit ganz wenig Wasser auf dem Wasserbade und setzt nun tropfenweise Ammoniak zu, so löst sich dieselbe allmählich unter Gasentwicklung, bringt man gleich im Anfange einen Ueberschuss von Ammoniak zu, so wird die sich abspaltende Kohlensäure vom Ammoniak gebunden und man bemerkt ihr Entweichen nicht, wohl aber tritt auf Zusatz von Salzsäure[1]) Aufschäumen ein. Aus der ammoniakalischen Lösung der Anthranilcarbonsäure scheidet sich beim Stehen das Amid der Anthranilsäure in Blättchen ab.

Setzt man zu jener Lösung Salzsäure, so erhält man eine reichliche, weisse Fällung von mikroskopischen Nadeln, welche, aus schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, lange, farblose Krystalle bilden. Die Eigenschaften derselben liessen sie als salzsaure Anthranilsäure erkennen.

Uebergiesst man die Anthranilcarbonsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., so geht dieselbe in Lösung; beim Erkalten scheidet sich aus dieser in kleinen Nädelchen und Blättchen Nitroisatosäure ab.

Durch diese Versuche glaube ich den genügenden Beweis geliefert zu haben, dass jenes durch Reductions- sowie durch Oxydationsmittel aus „Isatosäure“ erhaltene Produkt Anthranilcarbonsäure ist.

Weiter darf die Gleichheit der letzteren mit der Isatosäure sicher angenommen werden; nur ist dieselbe mit einem gelben, sehr hartnäckig anhaftenden Farbstoff verunreinigt, welcher, selbst ohne wesentlichen Einfluss auf die Zahlen-

[1]) Friedländer und Wleügel geben an, dass die Anthranilcarbonsäure aus ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt werde, was auf einem Irrthum beruht.

werthe der Analysen, durch kräftige Oxydations- und Reductionsmittel zerstört wird[1]) und wahrscheinlich Anlass zur leichteren Zersetzung der Anthranilcarbonsäure mit Wasser giebt.

Die Benzoësäure liefert ja ein Beispiel dafür, wie die Eigenschaften einer Verbindung durch geringe Verunreinigungen verändert werden können, führte doch dieses Verhalten derselben zu der Annahme, dass neben jener Säure noch eine isomere Verbindung, die Salylsäure, bestehe.

Die Ergebnisse der angeführten Versuche sind kurz zusammengefasst folgende:

Aethyl- und Methylalkohol mit Isatosäure im Rohr erhitzt, verbinden sich damit einestheils zu carboxylirtem Anthranilsäureäthyl-, resp. Methyläther, anderntheils veranlassen sie unter Abspaltung von Kohlensäure die Bildung der entsprechenden Anthranilsäureäther.

Phenol bildet mit Isatosäure neben Kohlensäure nur den Anthranilsäurephenyläther, nicht das Carboxylderivat des letzteren.

Durch Erhitzten mit Eisessig liefert die Isatosäure ein Condensationsprodukt der Anthranilsäure. Durch Essigsäureanhydrid wird dagegen die Isatosäure in Acetyl-Anthranilsäure umgewandelt.

Durch Behandeln der Isatosäure mit Eisessig und Zinkstaub erhält man Anthranilcarbonsäure: $C_6H_4\begin{cases}NCOOH\\CO\end{cases}$, welche auch durch Einwirkung von Chromsäure oder übermangansaurem Kali auf in Eisessig suspendirte Isatosäure entsteht.

Alle Thatsachen sprechen dafür, dass die Isatosäure selbst mit der Anthranilcarbonsäure identisch ist; die zwischen diesen beiden Verbindungen bestehenden geringen Verschiedenheiten lassen sich durch die Anwesenheit eines der Anthranilcarbonsäure anhaftenden Farbstoffs erklären.

Leipzig, Januar 1886.

---

[1]) Vergl. auch v. Meyer u. Bellmann, dies. Journ. [2] **33**, 19.

Nachschrift.

Während der Correctur dieses Bogens erfahre ich von Hrn. Prof. Weddige, dass er selbst vor längerer Zeit durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Anthranilsäure die Verbindung: $C_6H_4\begin{cases}COOH\\NHCOOC_2H_5\end{cases}$ dargestellt hat. Die Aehnlichkeit dieser mit dem oben beschriebenen „Carboxylanthranilsäureäther" Schmidt's ist so gross, dass die Identität beider, welche durch genauen Vergleich der auf verschiedenem Wege erhaltenen Säuren noch bewiesen werden soll, kaum bezweifelt werden darf (vergl. meine Note auf S. 374).

Leipzig, 7. November 1887.

E. v. Meyer.

Ueber paraisobutylirte Orthooxybenzolcarbonsäure;

von

L. von Dobrzycki.

Durch die Einwirkung von Kohlensäure bei höherer Temperatur und unter starkem Druck wird nach R. Schmitt[1]) das Natriumphenolat quantitativ in das Natriumsalicylat umgesetzt.

Ich stellte mir die Frage, ob diese Darstellungsweise auch bei den mit Seitenketten versehenen Benzoloxycarbonsäuren so glatt verliefe, was deswegen noch mehr Interesse hatte, weil diese Oxycarbonsäuren nach der Kolbe'schen Methode sich nur schwer und in höheren Temperaturen darstellen lassen.

Ich versuchte nun nach der Schmitt'schen Methode eine isobutylirte Benzoloxycarbonsäure darzustellen in der Absicht, sie späterhin mit der, zwei Alkylgruppen besitzenden Thymotinsäure zu vergleichen. Das Vorhandensein von zwei Alkylgruppen konnte nämlich leicht irgendwelche Modificationen hervorbringen. Denn dass die

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 39.

Substituenten nicht ohne Einfluss sind, zeigte sich darin, dass Chlorsalicylsäuren ohne Schwierigkeit erhalten wurden, die Nitroderivate aber, nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Versuchen zu urtheilen, mittelst der Schmitt'schen Synthese nicht dargestellt werden können.

Isobutylphenol. $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_4H_9\end{cases}$.

Das Ausgangsmaterial meiner Arbeit bildete das Isobutylphenol, das ich nach der von Liebmann angegebenen Methode[1]) aus Phenol, Isobutylalkohol und geschmolzenem Zinkchlorid darstellte.

In der Ausführung der Darstellung habe ich jedoch einige Aenderungen gemacht. Da nämlich die Reaction sehr bequem von statten geht, und ich gefunden habe, dass man dieselbe mit dem Auge nicht zu beobachten braucht, so bediente ich mich statt der durchsichtigen Glasgefässe kupferner Retorten.

Dabei muss man aber sehr genau die Temperatur und die Zeit beobachten. Auch genügt es nicht, um ein ganz reines, gut schmelzendes Produkt zu erhalten, die zwischen 220° und 250° übergehende Menge zweimal zu rectificiren (vergl. Liebmann). Ich habe überhaupt festgestellt, dass eine Fractionirung allein nicht ausreicht, denn es bleibt immer ein über 240° siedendes Oel dem Produkt beigemengt. Daher wurden nach der ersten Fractionirung die erstarrten Portionen abgesaugt, abgepresst und dann zwei- bis dreimal fractionirt. Auf diese Weise erhielt ich die Hauptmenge des Phenols ganz rein (mit constantem Siedepunkt 236°). Aus den noch unreinen Mengen, namentlich aus dem Oel wurde das Phenol gewonnen, indem ich in Aether löste, die Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge ausschüttelte, das Phenolat mit Salzsäure zersetzte und das abgeschiedene Phenol wieder fractionirte. Im Aether blieb ein nicht constant siedendes, in Natronlauge nicht lösliches Oel zurück, welches ich nicht weiter untersuchte. — Den Schmelzpunkt des aus Wasser krystallisirten Isobutylphenols fand ich bei 98,5°.

[1]) Ber. 14, 1842 u. 15, 150.

Zu weiterer Arbeit bedurfte es eines absolut trocknen Natriumisobutylphenolats. Dasselbe wurde dargestellt, indem ich reines Isobutylphenol mit einer äquivalenten Menge einer genau titrirten Natriumalkoholatlösung zusammen mischte, dann den Alkohol verdunstete und das Salz im Kolben im Wasserstoffstrome trocknete. Nach Zerschlagen des Kolbens wurde der ziemlich feste Kuchen möglichst schnell sehr fein gepulvert und nochmals im Wasserstoffstrome bei 140°—150° getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr mit der Wage zu constatiren war. So erhielt ich das Phenolat als ein rein weisses, die Schleimhäute reizendes Pulver. Im Wasser löst es sich nicht so leicht wie andere Phenolate, scheidet sich vielmehr aus concentrirten Lösungen in dünnen, durchscheinenden Blättchen aus. Dieselben lassen sich jedoch nicht auf dem Filter sammeln, sie zerfliessen zu einer dicken Flüssigkeit, die sich an der Luft zersetzt.

Oefters gemachte Natriumbestimmungen ergaben im Durchschnitt 13,23% Na, verlangt werden 13,39%.

Paraisobutylirte Orthooxybenzolcarbonsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COOH\end{cases}.$$

Das trockne Natriumphenolat wurde abgewogen und schnell in einen Autoklaven gebracht, an dessen Kopf sich ein Ansatz befand, durch welchen die Verbindung mit einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Birne hergestellt werden konnte. War die Verbindung hergestellt, so wurde die in den Apparat einströmende Kohlensäure unter so erheblicher Wärmeentwicklung absorbirt, dass der ganze Apparat sich merklich erwärmte.

Bei der Reaction bildet sich zuerst isobutylirtes Phenolnatriumcarbonat; dieses constatirte ich, indem ich den Autoklaven nach dem Einströmen der Kohlensäure wieder öffnete; der Apparat hatte dann so viel an Gewicht zugenommen als die Gewichtsmenge der Kohlensäure betrug, die zur Bildung des Carbonates nöthig war. Das Pulver war nicht mehr so hygroskopisch, als das ursprüngliche Phenolat, und

beim Uebergiessen mit Wasser trat eine heftige Kohlensäureentwicklung unter Abscheidung von Isobutylphenol ein.

Erhitzte ich dagegen den Autoklaven, ohne den Druck aufzuheben, auf 130°—160° etwa 3—4 Stunden lang, so erfolgte eine fast quantitative Umlagerung in isobutylirtes oxybenzolcarbonsaures Natrium. Die Reaction verlief also ebenso wie bei der Salicylsäuresynthese in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen:

I. $$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\ONa\end{cases}}_{\text{Natriumisobutylphenolat.}} + CO_2 = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\OCOONa\end{cases}}_{\text{Isobutylphenylkohlensaures Na.}},$$

II. $$C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\OCOONa\end{cases} = \underbrace{C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Isobutylbenzoloxycarbonsaures Na.}}.$$

Das so erhaltene Salz wurde nun in Wasser gelöst, von etwas Harz, welches stets auftritt, abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt, um das durch Feuchtigkeit, welche nicht ganz auszuschliessen ist, gebildete Isobutylphenol abzuscheiden. Aus der wässrigen Lösung wurde, nachdem der Aether durch Aufkochen verjagt war, die rohe Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Sie ist, so dargestellt, schon ziemlich rein, denn gut getrocknet schmilzt sie nur 6°—8° niedriger als die gereinigte, aber sie enthält immer noch Spuren von dem Isobutylphenol. Man kann sie indes völlig davon befreien, wenn man die rohe Säure in Aether löst und diese Lösung mit reiner, verdünnter Sodalösung schüttelt. Dadurch geht nur die Säure als Natriumsalz in Lösung, aus der sie dann durch Salzsäure ausgeschieden wird. Nöthigenfalls ist diese Operation zu wiederholen bis der Schmelzpunkt constant bleibt. Die so erhaltene Säure löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, etwas leichter im kochenden. Aus der heissen Lösung krystallisirt sie in sehr feinen, langen, glänzend-weissen Nadeln. Die Säure ist mit Wasserdämpfen vollkommen zu verflüchtigen, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung, die selbst noch bei sehr grosser Verdünnung als röthlicher Schimmer sich bemerkbar macht.

I. 0,2337 Grm. der Substanz gaben 0,1527 Grm H_2O = 7,26% H; 0,5826 Grm. CO_2 = 67,98% C.

II. 0,2522 Grm. der Substanz gaben 0,1675 Grm. H_2O = 7,37% H; 0,6281 Grm. CO_2 = 67,91% C.

Die Säure $C_{11}H_{14}O_3$ enthält 7,24% H und 68,00% C.

Was die Ausbeute anbelangt, gaben

30 Grm. Natriumisobutylphenolat 32 Grm. Säure statt 35
77 „ „ 85 „ „ „ 92

also 93% und 92% der berechneten Ausbeute.

Die Salze der Isobutylsalicylsäure sind im Allgemeinen wenig charakteristisch. Sie lassen sich auch nur mühsam in reinem Zustande gewinnen, da sie theils schwer löslich sind, theils wieder so leicht sich lösen, dass sie erst beim vollständigen Eindampfen gewonnen werden können. — Zu den ersteren gehören vor allen die Verbindungen der schweren Metalle, zu den letzteren die der Alkalien.

Das Ammoniaksalz lässt sich nicht krystallisirt darstellen. Versetzt man neutrales Ammoniumcarbonat so lange mit Säure, als sich noch Kohlensäure entwickelt, so erhält man eine gelblich gefärbte neutrale Lösung, die beim Eindampfen Ammoniak verliert, so dass der grösste Theil der Säure frei zurückbleibt.

Das Calciumsalz: $\left(\begin{matrix}OH\\C_6H_3C_4H_9\\CO_2\end{matrix}\right)_2 Ca + 6aq.$ scheidet sich in kleinen Krystallen aus, sobald eine Lösung des Ammonsalzes, mit Chlorcalcium versetzt, längere Zeit stehen bleibt. Leichter erhält man es durch Zusammenreiben von Calciumcarbonat mit der trocknen Säure und Auskochen mit heissem Wasser. Bei genügender Concentration scheiden sich dann die charakteristischen, länglichen Blättchen des Salzes ab. Dieselben sind sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Wasser und haben einen bittern Geschmack. Ihre noch so verdünnten Lösungen geben sie mit Eisenchlorid die violette Färbung.

0,5809 Grm. Substanz verloren bei 125° 0,1165 Grm. = 20,06 %, während 6 Mol. aq. einem Verlust von 20,21 % entsprechen.

0,4635 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,1468 Grm. $CaSO_4$ = 9,75 % Ca (berechnet 9,4 %).

Das Bariumsalz: $\left(C_6H_3\begin{matrix}OH\\C_4H_9\end{matrix}CO_2\right)_2Ba + 2\,aq.$ kann entweder ebenso gewonnen werden, wie das Kalksalz, oder durch Aufkochen der Säure mit Barythydrat und Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung. Nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Bariumcarbonat und Einengen der Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, zu Sternen gruppirte Nadeln aus. Dieselben sind in heissem Wasser und Alkohol löslicher als das Kalksalz.

0,6444 Grm. Substanz verloren bei 125° 0,0422 Grm. = 6,54 %; 2 Mol. aq. verlangen 6,43 % Verlust.

0,6022 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,267 Grm. $BaSO_4$ = 26,06 % Ba (berechnet 26,24 %).

Den Methylester: $C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\CO_2CH_3\end{cases}$, erhält man durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine sehr verdünnte Lösung der Säure im Methylalkohol. Das Einleiten muss unter Abkühlung bis zur vollständigen Sättigung fortgesetzt werden. — Es ist vortheilhaft, die Lösung erst längere Zeit, etwa 12—24 Stunden stehen zu lassen, sodann 2—3 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Wenn dies geschehen, wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, und der Ester durch Wasser gefällt. Nachdem derselbe sich als dickes, gelb gefärbtes Oel abgeschieden, wird er in Aether gelöst, mit verdünnter Sodalösung mehrere Male geschüttelt, mit Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers steigt die Temperatur rasch bis 260° und es geht unter Zurücklassung von etwas Kohle ein farbloses Liquidum über. Dieses, zweimal rectificirt, siedet constant bei 266°.

Nach längerem Stehen erstarrt der Ester und wird durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in prachtvollen, grossen, glänzenden, wasserhellen Krystallen erhalten

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an, und

lassen sich vielleicht deuten als Combination vom klinorhombischen Prisma, Klinoprisma, Klinopinakoid und zwei nur einerseits entwickelten Hemipyramiden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 54°.

0,2199 Grm. der Substanz gaben 0,5604 Grm. CO_2 = 69,49% C u. 0,1615 Grm. H_2O = 8,1% (berechnet 69,21% C u. 7,7% H).

Der Ester wird durch kalte Natronlauge in eine weisse, flockige, in Wasser wenig lösliche schmierige Masse verwandelt, die Natrium enthält und wahrscheinlich folgende Zusammensetzung hat:

$$C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\COOCH_3\\ONa\end{cases};$$

Salzsäure scheidet aus ihr wieder den Ester ab. Beim Kochen mit Natronlauge wird der Ester verseift. — Seine Lösungen in Alkohol geben mit Eisenchlorid die violette Färbung.

Der Aethylester: $C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COOC_2H_5\end{cases}$, wird auf ähnliche Weise, wie der vorhergehende, durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Aethylalkohol erhalten. — Er ist eine schwach aromatisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 276° siedet und dieselben Reactionen zeigt, wie der Methylester.

0,2023 Grm. Substanz gaben 0,5212 Grm. CO_2 = 70,25% C u. 0,151 Grm. H_2O = 8,29% H (berechnet 70,25% C u. 8,12% H).

Der Phenylester: $C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COOC_6H_5\end{cases}$.

Nach den Angaben von Nencki[1]) lassen sich aus Fettsäuren und dem freien Phenol durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid die entsprechenden Phenylester erhalten. Genauere Angaben über die Gewinnung machte erst R. Seifert[2]) im hiesigen Laboratorium. Er fand nämlich, dass man die beste Ausbeute an Salicylsäurephenylester erhält, wenn man keinen

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 282.
[2]) Das. **31**, 473.

Ueberschuss von Phosphoroxychlorid und keine zu hohen Temperaturen anwendet.

Indem ich seine Beobachtungen benutzte, fand ich ein ähnliches Verhalten bei meiner Säure; dem entsprechend schmolz ich äquivalente Mengen der Isobutylsalicylsäure (49 Grm.) und des Phenols (19 Grm.) bei 120°—125° zusammen, erhitzte im Oelbade auf 130° und trug dann in sehr kleinen Portionen 10—12 Grm. Phosphoroxychlorid ein. Die Temperatur stieg dabei noch um etwa 5°. Sobald nun die Salzsäure-Entwicklung nachgelassen hatte, liess ich das Ganze erkalten und goss die flüssige Masse in viel Wasser, wodurch sich der Ester als ein röthlich gefärbter, zäher Teig absetzte. Derselbe wurde längere Zeit mit möglichst kaltem Wasser gewaschen, bis die rothe Färbung verschwand und die Masse zu einem nicht mehr klebrigen Kuchen erstarrte. Dies geschieht allerdings oft erst nach einigen Tagen. Der Kuchen wurde gepulvert und mit Sodalösung mehrere Male zusammengerieben, bis keine Kohlensäure-Entwicklung mehr stattfand. Darauf wurde der Ester mit Wasser gut gewaschen, abfiltrirt, an der Luft getrocknet und aus starkem Weingeist oder besser aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er bildet lange, glasglänzende, weisse Krystalle, die in kaltem Methyl- und Aethylalkohol wenig, in kochendem viel mehr löslich sind. In Aether löst sich der Ester sehr leicht; durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung violett gefärbt. Durch kalte verdünnte Natronlauge werden die Krystalle nicht angegriffen; kochende verseift sie sofort. Sie schmelzen bei 68°.

0,107 Grm. Substanz gaben 0,2971 Grm. CO_2 = 75,71% C und 0,065 Grm. H_2O = 6,75% H (berechnet 75,52% C u. 6,68% H).

Das Verhalten dieses Esters beim Erhitzen gleicht ganz dem Verhalten des Salicylsäurephenylesters. Im zugeschmolzenen Rohre wird er bei 250° noch nicht verändert; erhitzt man ihn aber längere Zeit am Rückflusskühler, so spaltet sich leicht Kohlensäure ab. Die zurückbleibende Masse ist dickflüssig, zäh und riecht nach Phenol.

Isobutylirtes Benzophenoxyd, $C_{17}H_{16}O_2$.

Dieses eben erwähnte Verhalten des Phenylesters bewog mich zu untersuchen, ob sich nicht ein dem Benzophenoxyd analoger Körper erhalten liesse. Deswegen kochte ich den Phenylester mehrere Tage am Rückflusskühler, indem ich von zwei zu zwei Stunden das gebildete Phenol abdestillirte. Dasselbe ging anfangs bei 180°–190° über, später aber stieg die Temperatur bis zu 240°, was darauf hinwies, dass sich auch Isobutylphenol abgespalten hatte. Und in der That gelang es mir, durch fractionirte Destillation aus dem übergegangenen Gemisch Phenol und reines Isobutylphenol neben einander fast in gleichen Mengen zu erhalten. Als die Kohlensäure-Abspaltung nachgelassen und das letzte Phenol abdestillirt war, stieg das Thermometer schnell über 360°, so dass es herausgenommen werden musste, und es ging unter Zurücklassung von Kohle eine dicke, rothe, prachtvoll grün fluorescirende Flüssigkeit über. Nach längerem Stehen erstarrte dieselbe und aus Methylalkohol umkrystallisirt bildete sie kleine, glänzende Krystalle, die bei 158° schmelzen.

0,1601 Grm. Substanz gaben 0,4751 Grm. CO_2 = 80,91% C und 0,0926 Grm. H_2O = 6,42% H (berechnet 80,93% C und 6,36% H).

Die Analyse bestätigte also, was schon aus der Art der Abspaltung zu vermuthen war, nämlich, dass das neue Benzophenoxyd nur eine Isobutylgruppe besitzt. Diese merkwürdige Abspaltung ist allerdings schwer zu erklären, scheint mir aber darauf hinzuweisen, dass das bei der Reaction entstehende Zwischenprodukt kein Salicylid sei. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung deuten:

$$2\,C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COOC_6H_5\end{cases} = C_6H_5OH + C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\OH\end{cases} + CO_2 + \underbrace{C_{17}O_2H_{16}}_{\text{Isobutyl-benzophenoxyd.}}$$

Ein weiteres Studium dieser Verbindung wird vielleicht die noch dunkle Constitution dieser interessanten Körpergruppe aufklären.

Ueber die Constitution des Isobutylphenols.

Nachdem auf die angegebene Weise die Säure hinreichend charakterisirt war, versuchte ich die Stellungsfrage zu entscheiden. Es kam dabei aber nicht allein auf die Säure, sondern auch auf das Phenol an. Durch die Arbeit von Pahl[1]) ist allerdings nachgewiesen, dass das Amidoisobutylbenzol, aus welchem Studer[2]) sein Isobutylphenol darstellte, der Parareihe angehörte. Da nun das Liebmann'sche Phenol mit dem von Studer dargestellten identisch zu sein scheint, so ist die Para-Stellung des Liebmann'schen Phenols sehr wahrscheinlich. Ein directer Beweis fehlte aber bis dahin. Bei der Wichtigkeit dieser Frage für die Constitution meiner Säure, konnte ich nicht unterlassen zu versuchen, ob das Phenol nicht durch Schmelzen mit Kalihydrat oxydirt werden könnte. Die Durchführung dieses Processes gab mir aber ein negatives Resultat. So oft ich nämlich die Schmelzung so lange fortsetzte, bis die Oelschicht vom geschmolzenen Kaliumphenolat verschwand, war auch alles zu Kaliumcarbonat verbrannt. Die Schmelze löste sich im Wasser und beim Zusatz von Salzsäure fand starke Kohlensäure-Entwicklung statt, ohne dass die geringste Trübung auftrat und selbst Aether dieser Flüssigkeit nichts entziehen konnte. Wurde dagegen der Schmelzprocess früher unterbrochen, so erhielt man gewöhnlich einen Theil des Phenols unverändert zurück, von einer Säure war aber keine Spur gebildet. Nur einmal bekam ich eine minimale Menge von Salicylsäure, die ebenso gut durch Oxydation, als durch Umlagerung entstanden sein konnte.

Ihr Auftreten zwang mich aber, die Frage weiter zu verfolgen, um die Constitution des Liebmann'schen Isobutylphenols völlig klarzustellen.

---

[1]) Ber. 17, 1235.
[2]) Das. 14, 1472.

Isobutylirtes Monochlorbenzol und seine Oxydation. $C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\Cl\end{cases}$.

Der nächste Weg zur Erreichung dieses Zweckes war die Ersetzung des Hydroxyls durch Chlor und nachträgliche Oxydation. Versetzt man nämlich das geschmolzene Isobutylphenol mit sehr kleinen Mengen Phosphorpentachlorid (nur ein drittel Molekül), so bildet sich neben Phosphorsäurephenylester ein öliger Körper. Derselbe wird abdestillirt, mit Wasser und Natronlauge gut ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Er siedet bei 216°, riecht nicht unangenehm aromatisch, ist nur wenig schwerer als Wasser und in Natronlauge unlöslich.

Dieser Körper ist nichts anderes als isobutylirtes Monochlorbenzol, wie dieses durch eine Chlorbestimmung bestätigt wurde:

0,2874 Grm. Substanz gaben 0,2429 Grm. AgCl = 20,90% Cl (berechnet 21,05% Cl).

Das isobutylirte Monochlorbenzol musste oxydirt zu einer der drei bekannten Monochlorbenzoësäuren führen. Indes der Körper zeigte ebenso wie das von Pahl[1]) dargestellte Isobutyljodbenzol folgende Erscheinungen. Während er von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure auch nach langem Kochen nicht angegriffen wurde, verbrannte er in essigsaurer Lösung bei Zusatz von Chromsäure sofort. Ohne Wirkung blieb auch das Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler. Erst beim mehrstündigen Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure auf 190° wurde die Seitenkette oxydirt.

Beim Erkalten krystallisirten in der Röhre lange, zarte Nadeln, die abfiltrirt und gereinigt an der Unlöslichkeit in Wasser, der leichten Sublimirbarkeit in den charakteristischen Blättchen und dem Schmelzpunkte 236° als Parachlorbenzoësäure erkannt wurden. Dadurch ist also bestätigt, dass das Liebmann'sche Phenol ein Paraisobutylphenol ist.

---

[1]) Ber. 17, 1235.

Stellung der Carboxylgruppe. — Da in dem Phenol die beiden Gruppen C_4H_9 und OH zu einander die Stellung 1:4 haben, so konnte die Carboxylgruppe nur noch die Stellung 2 oder 3 einnehmen, die Säure konnte

$$\text{also: } C_6H_3 \begin{matrix} C_4H_9 & 1 & 1 \\ CO_2H & 2 & 3 \\ OH & 4 & 4 \end{matrix} \text{ sein.}$$

Für die Annahme der letzteren Constitution, wo die Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung sich befindet, liegen aber folgende Gründe vor:

Bei der Kolbe'schen Synthese bilden sich hauptsächlich die Orthooxysäuren und nur bei höherer Temperatur die Parasäuren, bei der Schmitt'schen Reaction resultirten bis jetzt nur die Orthosäuren.

Es ist also nicht anzunehmen, dass bei der vorliegenden Reaction der Eintritt der Carboxylgruppe in eine andere Orthostellung erfolgt sei.

Die neue Säure zeigt auch alle die Eigenschaften, welche die Orthosäuren charakterisiren.

1. Sowohl die Säure, als auch alle Salze und Ester geben mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung, dieselbe ist aber, den Beobachtungen von Kobek[1]) gemäss, nur den Säuren der Orthoreihe eigen, nie anderen Oxybenzoësäuren.

2. Die Säure lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren.

3. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180°—190° zerfällt sie in Isobutylphenol und Kohlensäureanhydrid.

Neben diesen Gründen liefert auch die Bildung eines Benzophenoxyds beim Erhitzen des Phenylesters einen Beweis für die Orthostellung.

Diese Arbeit habe ich im Laboratorium des Prof. Schmitt angefangen und später in Rostock bei Prof. Jacobsen beendet.

Dresden, organ.-chem. Laboratorium d. Polytechnikums.

[1]) Ber. 16, 2012.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone;

von

Robert Otto und **Wilhelm Otto.**

Bekanntlich geben die Alkalisalze der Fettsäuren bei der trocknen Destillation mit starken Basen neben Alkalicarbonaten die Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n+2}, in wasserfreiem Zustande für sich allein erhitzt hingegen kohlensaures Alkali und Ketone.

Eine der ersteren analoge Zersetzung erleiden, wie R. Otto[1]) nachgewiesen hat, die alkylsulfonirten Fettsäuren schon beim Erhitzen für sich allein im Sinne der Gleichung:

$$C_nH_{2n}RSO_2COOH = C_nH_{2n+1}RSO_2 + CO_2^{2}),$$

noch leichter, schon bei 100° beginnend, ihre wasserhaltigen Alkalisalze, wobei sich deren Krystallwasser an der Sulfonbildung betheiligt.

Wenn sich nun bei höherer Temperatur die wasserfreien Salze der alkylsulfonirten Fettsäuren analog verhielten den gleichen Salzen der Fettsäuren, so war anzunehmen, dass dabei neben Carbonaten alkylsulfonirte Ketone — Sulfonketone — entstehen würden. Wie z. B. das Natriumsalz der Essigsäure bei der trocknen Destillation nach Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3.COONa \\ CH_3.COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3$$

in Dimethylketon und Natriumcarbonat zerfällt, so konnte das Natriumsalz der Phenylsulfonessigsäure unter gleichen Bedingungen gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2.C_6H_5SO_2.COONa \\ CH_2.C_6H_5SO_2.COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.C_6H_5SO_2 \\ CH_2.C_6H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3$$

[1]) Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Ber. 18, 154.

[2]) R ein einwerthiges Alkoholradikal bedeutend.

kohlensaures Natrium und ein diphenylsulfonirtes Dimethylketon geben.

Dem ist aber nicht so. Die einschlägigen Versuche, über welche Ausgangs dieser Arbeit ausführlich berichtet werden soll, ergaben, dass sich das Natriumsalz der Phenylsulfonacetsäure, wie die anderen krystallwasserhaltigen Salze dieser Säure nicht von ihrem Krystallwasser befreien lassen, ohne sich zu Carbonaten und Methylphenylsulfon zu zersetzen, dass aber auch die für sich schon wasserfreien Salze der Säure, wie z. B. das Silbersalz, bei höherer Temperatur in Folge einer tiefer eingreifenden Zersetzung im Wesentlichen nur jenes Sulfon liefern.

Diese Versuche gaben die naheliegende Anregung zu der nachstehenden Arbeit, deren Ziel die Darstellung und das Studium von Ketonen war, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkylsulfongruppen ersetzt sind, von bislang nicht beschriebenen Verbindungen, die wir als Sulfonketone bezeichnen wollen.[1])

A. Monophenylsulfonaceton. $\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$.

Dasselbe entsteht leicht nach der von R. Otto gefundenen allgemeinen Methode der Einführung der Radicale RSO_2 in organische Verbindungen, aus dem Monochlorsubstitute des Dimethylketons und benzolsulfinsaurem Natrium[2]), entsprechend der Gleichung:

---

[1]) Der grösste Theil der Ergebnisse der Arbeit ist von Wilhelm Otto der philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock vorgelegt worden und kürzlich als Inaugural-Dissertation unter dem Titel: „Zur Kenntniss der Sulfonketone" erschienen. Die Arbeit war experimentell bereits Ostern 1886 fast vollendet. Eine vorläufige Mittheilung von R. Otto über Sulfonketone findet sich in Ber. 19, 1641.

[2]) Diese Verbindung ist schon vor längerer Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Groth krystallographisch untersucht worden. Es mögen die dem Einen von uns in dieser Beziehung gewordenen gütigen Mittheilungen hier einen Platz finden: „Die Krystalle des benzolsulfinsauren Natriums sind ihrer schlechten Beschaffenheit wegen

$$CO\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix} + NaSO_2C_6H_5 = CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + NaCl.$$

Zu seiner Darstellung erwärmt man eine weingeistige Lösung von molekularen Mengen benzolsulfinsauren Natriums und Chloracetons am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Bald beginnt unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit sich Chlornatrium abzuscheiden, und nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet, der Geruch nach Chloraceton verschwunden. Alsdann wird der Spiritus grösstentheils abdestillirt, der Destillationsrückstand mit Wasser vermischt und das Reactionsprodukt, eine schwarzbraune, krystallinische Masse, durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium, sowie durch Pressen zwischen Fliesspapier von öligen Verunreinigungen befreit. Die letzten Reste des Produktes lassen sich der dunklen Mutterlauge durch Aether entziehen. Die Menge der so erhaltenen, noch nicht ganz reinen, jedoch für die meisten Zwecke verwendbaren Verbindung beträgt etwa 90% der theoretischen Ausbeute. Zur Ueberführung in den Zustand völliger Reinheit krystallisirt man sie aus sehr verdünntem, siedendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle und schliesslich aus heissem Wasser um. So erhält man sie in Form von schneeweissen, perlmutterglänzenden Blättchen, aus 90procent. Alkohol in kleinen, mehr glasglänzenden, unregelmässig begrenzten, das Licht doppelt

zur Ermittlung von Zahlenwerthen nicht geeignet. Zu ihrer Charakterisirung wurde Folgendes ermittelt:

Sie sind ungemein weich, milde und biegsam wie Talk. In ihrem Habitus gleichen sie einem dünnen, nach der *c*-Axe entwickelten Gypskryställchen. Sie sind dünntafelförmig nach der Symmetrie-Ebene, an welcher als äusserst schmale Streifen das Prisma auftritt; die Endabstumpfungen bildet eine Hemipyramide zu der hier und da noch eine mit entgegengesetztem Vorzeichen tritt. Die Krystalle zeigen eine Spaltbarkeit von höchster Vollkommenheit nach der Symmetrie-Ebene. Die Lage der Auslöschungsrichtungen in einem Spaltblättchen zeigt keinerlei Beziehungen zu den Krystallkanten; auf dieser Fläche tritt ein Curvensystem aus, wohl dem stumpfen Axenwinkel angehörig, und die dazugehörige Mittellinie steht senkrecht auf der Spaltfläche. Das Krystallsystem ist demnach wohl monosymmetrisch. Die Doppelbrechung ist sehr stark."

brechenden Platten, die bei 57° schmelzen, in siedendem Alkohol, wie auch in siedendem Wasser sehr reichlich, in Aether, Benzol und Chloroform reichlich löslich sind, in kaltem Wasser sich kaum lösen.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:	
C_9	= 108 =	54,55%	54,43	54,41%
H_{10}	= 10 =	5,05 „	5,32	5,11 „
S	= 32 =	16,16 „	—	—
O_3	= 48 =	24,24 „	—	—
	198	100,00%		

Die Verbindung ist gleichzeitig Sulfon und Keton. Da nun erstere Körperklasse sich in ihrem ganzen Verhalten indifferenter zeigt, als letztere mit ihrem weit ausgeprägterem Gattungscharakter, so durfte von vornherein angenommen werden, dass die Eigenschaften des Acetons durch den Eintritt der Phenylsulfongruppe nicht erheblich verändert sein würden. Die zur Prüfung dieser Voraussetzung angestellten Versuche, welche in Nachstehendem zunächst beschrieben werden sollen, haben die Richtigkeit der Voraussetzung dargethan. Sie werden den Beweis dafür liefern, dass sich das monophenylsulfonirte Dimethylaceton fast allen Ketonreagentien gegenüber noch wie ein Keton verhält.

Ehe wir uns zu der Beschreibung dieser Versuche wenden, möge aber noch erwähnt werden, dass Versuche, das Monophenylsulfonaceton auf einem anderen als dem angegebenen Wege zu erhalten, den gehofften Erfolg nicht gehabt haben. So wurde u. A. eine Lösung von Methylphenylsulfon in Acetylchlorid nach der Methode von Friedel und Crafts zur Darstellung von Acetonen, die später der Eine von uns auch für die Synthese von Sulfonen tauglich fand, mit Aluminiumchlorid versetzt, ohne dass eine nennenswerthe Reaction erzielt werden konnte.[1]) Auch beim Zusammenbringen der Agentien in Schwefelkohlenstoff nach

[1]) $CH_3SO_2C_6H_5 + CH_3COCl$ konnten geben $\begin{matrix} CH_2C_6H_5SO_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ + HCl.

dem Vorgange von K. Elbs[1]) entstand keine Spur des gesuchten Sulfonketons. Ebensowenig bildete sich diese Verbindung beim Erhitzen von Acetylchlorid mit Methylphenylsulfon im geschlossenen Rohre auf ungefähr 150° oder unter gewöhnlichem Drucke bei Gegenwart von Chlorzink.

Verbindung mit Natriumbisulfit.

Monophenylsulfonaceton bildet mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung. Wenn man das Keton mit einer concentrirten, wässrigen Lösung des Salzes einige Zeit schüttelt, so wird es von derselben zunächst gelöst, bald jedoch gesteht die Flüssigkeit zu einem aus farblosen, schwach glasglänzenden Blättchen bestehenden Krystallbrei der Bisulfit-Verbindung. Wenn man diesen auf ein Filter wirft, die anhängende Mutterlauge möglichst durch Abtropfenlassen, schliesslich durch Pressen zwischen oft erneuertem Papier entfernt, so gelingt es, die Verbindung in den Zustand annähernder Reinheit überzuführen. Sie durch Behandlung mit Lösungsmitteln von dem beigemengten Natriumsulfit zu befreien, hat nicht gelingen wollen. Sie ist, wie das Natriumbisulfit, in Wasser sehr leicht löslich, noch leichter löst sie sich in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure. In Alkohol ist sie selbst bei Siedhitze unlöslich und scheint dadurch in ihre Componenten zerlegt zu werden. Als eine kleine Menge der Verbindung einige Zeit mit reichlich 92procentigem Alkohol gekocht war, hatte dieser ausser einer geringen Menge von offenbar regenerirtem Phenylsulfonaceton kaum etwas aufgenommen. Eine Lösung der Bisulfit-Verbindung in wässriger schwefliger Säure schied bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen an der Luft nur Phenylsulfonaceton aus. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Sodalösung wurde die Doppelverbindung fast momentan in ihre Componenten gespalten.

---

[1]) Ueber die praktische Ausführung der Synthese mittelst Chloraluminiums. Chemiker-Zeitung 1885, S. 1428. Auch Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone, dies. Journ. [2] **30**, 1801 u. **35**, 465.

Verbindung mit Hydroxylamin. Monophenylsulfonacetoxim. $OHN=C\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$.

Versetzt man eine weingeistige Lösung molekularer Mengen des Ketons und salzsauren Hydroxylamins mit einer wässrigen Lösung der dem letzteren äquivalenten Menge Soda, so entwickelt sich sofort Kohlendioxyd, und die Flüssigkeit lässt nach mehrmaligem Umschütteln reichliche Mengen kleiner, glasglänzender, sehr stark schief auslöschender, also monokliner oder trikliner Nadeln fallen, die auch noch aus der Mutterlauge durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden. Mit Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt, schmelzen sie zwischen 147° und 148°. Sie stellen das Phenylsulfonacetoxim dar, sind leicht löslich in Spiritus, viel schwieriger in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Wasser.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_9	= 108 =	50,70%	—
H_{11}	= 11 =	5,17 „	—
N	= 14 =	6,57 „	6,61%
S	= 32 =	15,02 „	—
O_3	= 48 =	22,54 „	—
	218 =	100,00%	

Verbindung mit Phenylhydrazin.

$$C_6H_5HN_2=C\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_3.\end{matrix}$$

Dieselbe entsteht, wenn das Keton, bei gelinder Wärme in verdünntem Spiritus gelöst, mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins und der anderthalbfachen Gewichtsmenge des letzteren an Natriumacetat vermischt wird. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in hellgelben, seideglänzenden Nadeln mit schiefer Endfläche aus, die, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bei 129° schmelzen. Sie gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an, weil sie nach gütigen Mittheilungen von Prof. Kloos in ihrer optischen Orientirung schief zu den Kanten auslöschen. In heissem Spiritus sind

sie ziemlich löslich, viel schwieriger in kaltem; leicht lösen sie sich in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Beim Aufbewahren selbst im geschlossenen Gefässe werden sie bald bräunlich, scheinen sich aber dabei nicht zu zersetzen.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{15}	= 180 =	62,50%	—
H_{16}	= 16 =	5,56 „	—
N_2	= 28 =	9,72 „	10,14%
S	= 32 =	11,11 „	—
O_2	= 32 =	11,11 „	—
	288 =	100,00%	

Verbindung mit Ammoniak. Monophenylsulfonacetonamin. $NH = C\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$.

Während bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton bekanntlich Acetonbasen durch Condensation mehrerer Moleküle entstehen, wird Monophenylsulfonaceton durch Ammoniak ohne Condensation und unter gleichzeitiger Bildung von Wasser in eine Verbindung von der angegebenen Formel verwandelt. Demnach ist sein Verhalten gegen Ammoniak analog seinem Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Man erhält die Verbindung, wenn man eine Lösung des Ketons in starkem alkoholischen Ammoniak einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Die Flüssigkeit scheidet nach dieser Zeit beim Verdunsten Krystalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 110°—111° schmelzen und Tafeln bilden, die sich unter geeigneten Umständen zu langen, hohlen, glasglänzenden Säulen von rhombischem Querschnitt zusammenlagern, deren Endbegrenzung eine schiefe zu sein scheint. Auch optisch liess sich die Frage nach dem Krystallsystem der Verbindung nicht entscheiden, weil diese bei dem Versuche, daraus Spaltungsblättchen darzustellen, in unregelmässige Stücke zerfiel. Wo an solchen eine Krystallkante vorhanden war, zeigte sich die Auslöschung orientirt. Das Monophenylsulfonacetonamin reagirt schwach alkalisch und ist in Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Siedendes Wasser, ja schon kalte, ver-

dünnte Salzsäure verwandeln es leicht zurück in Monophenylsulfonaceton. Ein Präparat der Verbindung war beim Aufbewahren in einem mit Glasstöpsel verschlossenem Gefässe innerhalb ungefähr eines Jahres spontan vollständig in Phenylsulfonaceton verwandelt, und dieses bildete nun Pseudomorphosen nach der Acetonaminverbindung.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_9	= 108 =	54,82%	54,99%
H_{11}	= 11 =	5,59 „	— [1])
N	= 14 =	7,11 „	7,33 „
S	= 32 =	16,24 „	—
O_2	= 32 =	16,24 „	—
	197 =	100,00%	

Verbindung mit Thiophenol. Monophenylsulfonacetonmercaptol. $(C_6H_5S)_2C(CH_2SO_2C_6H_5)(CH_3)$.

Die Arbeiten E. Baumann's[2]) über die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen lassen in diesen ein neues und charakteristisches Reagens auf jene erscheinen. Es hatte also Interesse, zu erfahren, ob die Mercaptane auch auf alkylsulfonirte Ketone in der von Baumann nachgewiesenen Weise, unter Bildung von Mercaptolen, reagiren, zumal sich durch Oxydation der etwa so entstehenden Verbindungen vielleicht zu einer neuen Gattung von Sulfonen gelangen liesse, denen folgende allgemeine Formeln zukommen würden:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ RSO_2\!-\!\overset{\displaystyle\diagup\quad\diagdown}{\underset{\displaystyle\diagdown\quad\diagup}{C}}\!-\!SO_2R \\ | \\ SO_2R \end{matrix} \qquad \begin{matrix} RSO_2 \\ | \\ RSO_2\!-\!\overset{\displaystyle\diagup\quad\diagdown}{\underset{\displaystyle\diagdown\quad\diagup}{C}}\!-\!SO_2R \\ | \\ SO_2R \end{matrix}$$ [3])

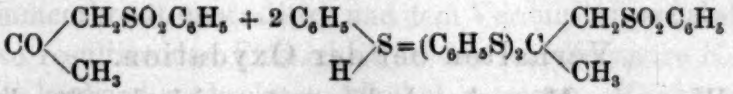
Ein der zweiten Formel entsprechendes Sulfon würde zutreffenden Falls aus dem später zu beschreibenden Diphenylsulfonmercaptol darzustellen sein.

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

[2]) E. Baumann, Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen. Ber. 19, 2803; derselbe, Ueber Disulfone. Ber. 19, 2807; E. Baumann u. R. Escales, Ueber einige Disulfone. Ber. 19, 2814.

[3]) R ein einwerthiges, R ein zweiwerthiges Alkyl bedeutend.

Der Versuch hat gezeigt, dass sich aus Monophenylsulfonaceton mit Thiophenol der gesuchte Körper leicht und in theoretischer Menge im Sinne folgender Gleichung bildet:



Zur Darstellung des Mercaptols verfährt man folgendermassen.

Durch eine Lösung des Ketons in etwas mehr als der berechneten Menge Thiophenol wird ein Strom trocknen Chlorwasserstoffgases so lange hindurch geleitet, bis die Flüssigkeit erstarrt ist, was, nachdem sich dieselbe vorher stark erwärmt und getrübt hat, bald eintritt. Das Reactionsprodukt wird rein in kleinen, zu Büscheln gruppirten und bei 103°—104° schmelzenden, glasglänzenden Nadeln erhalten, wenn man es nach dem Abpressen zwischen Papier (zur Entfernung der geringen Mengen von Mercaptan) aus heissem Weingeist ein- bis zweimal umkrystallisirt. Es ist in Benzol, Aether und heissem Alkohol leicht, viel schwerer in kaltem Alkohol und kaum in Wasser löslich.[1])

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{21}	= 252 =	63%	63,07%
H_{20}	= 20 =	5 „	5,02 „
S_3	= 96 =	24 „	—
O_2	= 32 =	8 „	—
	400 =	100,00%	

Verhalten gegen Cyanwasserstoff.

Auffallender Weise hat es nicht gelingen wollen, das Phenylsulfonaceton mit Cyanwasserstoff zu einem Cyanhydrin zu vereinigen: Sowohl bei Einwirkung von gasförmigem Cyanwasserstoff auf eine alkoholische Lösung der Acetonverbindung, als auch beim Erhitzen derselben mit einer etwa

[1]) Mit der näheren Untersuchung des Mercaptols sind wir beschäftigt. Nach den bisherigen Versuchsresultaten scheint es uns fraglich, dass sich dasselbe zu einem Trisulfone wird oxydiren lassen. Kalilauge, auch nascenter Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) spalten aus der Verbindung leicht Thiophenol ab.

30procentigen alkoholischen Blausäure auf 80°—90° und endlich beim Zusammentreffen des Phenylsulfonacetons mit dem Cyanwasserstoff in conditione nascendi[1]), bleibt die Acetonverbindung völlig unverändert.

Verhalten bei der Oxydation.

Wenn das Monophenylsulfonaceton sich den für die gewöhnlichen Ketone gültigen Regeln unterordnete, so musste es bei der Oxydation entweder in Phenylsulfonessigsäure und Ameisensäure, beziehungsweise Kohlendioxyd und Wasser zerfallen, oder aber in Essigsäure und Phenylsulfonameisensäure[2]), beziehungsweise, da diese bei Gegenwart des Oxydationsmittels nicht existenzfähig sein konnte, in deren Zersetzungsprodukte, Kohlendioxyd und Benzolsulfinsäure. Letztere würde natürlich sofort weiter zu Benzolsulfonsäure oxydirt werden.

Es findet letzteres statt, die Einwirkung vollzieht sich mithin im Sinne der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_2SO_2C_6H_5\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + 4O = C_2H_4O_2 + CO_2 + C_6H_6SO_2,$$

wie folgender Versuch lehrt.

Eine Lösung des Ketons in heissem Wasser wurde allmählich unter Umschütteln mit der der obigen Gleichung entsprechenden Menge Kaliumpermanganats, ebenfalls in heissem Wasser gelöst, vermischt. Das Gemisch entfärbte sich sofort und entwickelte ein Gas, welches, durch Barytwasser geleitet, sich als Kohlendioxyd zu erkennen gab. Nach vollendeter Einwirkung wurde die Flüssigkeit von dem Manganhyperoxydhydrat getrennt, eingeengt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Uebergegangene enthielt Essigsäure; sie wurde in ihr Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

Gefunden: 64,74% Ag. Silberacetat enthält 64,67% Ag.

---

[1]) Einer mit Cyankalium versetzten alkoholischen Lösung der Acetonverbindung wurde sehr allmählich Salzsäure hinzugefügt.

[2]) R. Otto u. A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. Ber. 18, 2793.

In dem Destillationsrückstande war nun noch die Benzolsulfonsäure nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde derselbe nach dem Eindampfen, um den etwa noch vorhandenen Rest von Essigsäure zu verjagen, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat neutralisirt, und dem Verdunstungsrückstande der so resultirenden Flüssigkeit das benzolsulfonsaure Kalium durch kochenden absoluten Alkohol entzogen. Dieses wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in den Zustand völliger Reinheit übergeführt und analysirt.

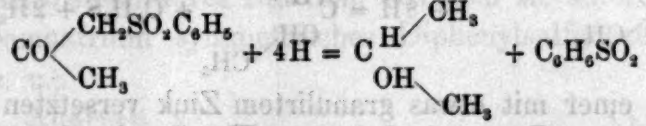
Gefunden: 19,89% Ka. Die Formel $C_6H_5KaSO_3$ verlangt 19,94% Ka.

Verhalten bei der Reduction durch nascenten Wasserstoff.

Die Sulfone mit einwerthigen, gleichviel, ob der Reihe der Methanabkömmlinge oder der der aromatischen Verbindungen angehörenden Alkylen verhalten sich den Arbeiten R. Otto's und O. Beckmann's zufolge vollständig indifferent gegen nascenten Wasserstoff in saurer sowohl, als in alkalischer Lösung.[1]) Ein ganz anderes Verhalten dagegen zeigt das Monophenylsulfonaceton, die Verbindung, welche auch als ein Diphenylsulfon angesehen werden kann, in welchem eins der Phenylradicale durch den einwerthigen Acetonrest: CH_3COCH_2 vertreten ist; sie wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch nascenten Wasserstoff in alkalischer und noch energischer in saurer Lösung angegriffen.

a) Verhalten gegen nascenten Wasserstoff in alkalischer Lösung.

Dasselbe findet in der Formel:



seinen Ausdruck, das Keton wird also zu Isopropylalkohol und Benzolsulfinsäure reducirt. Man behandelt es zu diesem Zwecke in verdünnter weingeistiger Lösung etwa eine Woche

[1]) Die Disulfone der Kategorie des Aethylendiphenylsulfons werden, wie die Arbeiten von R. Otto gezeigt haben, durch nascenten Wasserstoff reducirt.

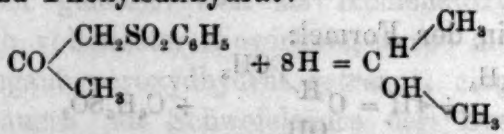
lang mit Natriumamalgam, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, da es durch Alkali in der Wärme in anderer, später zu beschreibender Weise verändert wird. Nachdem ein Vorversuch festgestellt, dass nichts von dem Keton unverändert geblieben ist, wird die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit eingedampft und mit Schwefelsäure behufs Abscheidung der Benzolsulfinsäure versetzt. Letztere wird in Aether aufgenommen und in ihr Baryumsalz übergeführt, das durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle leicht rein zu erhalten ist.

Gef.: 32,78% Ba. Benzolsulfinsaures Baryum enth. 32,70% Ba.

Zum Nachweis des neben der Benzolsulfinsäure entstehenden Isopropylalkohols wurde Monophenylsulfonaceton mit Wasser übergossen und längere Zeit, bis zur Lösung des Ketons, mit Natriumamalgam behandelt. Von der Flüssigkeit wurde eine geringe Menge abdestillirt, deren eine Hälfte mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, mit der anderen die Jodoformreaction angestellt. Letztere lieferte Jodoform, die Untersuchung auf Aceton hatte dagegen ein negatives Ergebniss. Das zunächst abgespaltene Aceton wird also bei der in Rede stehenden Reaction, wie dies auch nicht anders zu erwarten war, zu Isopropylalkohol reducirt.

b) Verhalten gegen nascenten Wasserstoff in saurer Lösung.

Dieser reducirt die Phenylsulfongruppe noch energischer, bis zu Phenylsulfhydrat:



$$CO(CH_2SO_2C_6H_5)(CH_3) + 8H = C(H)(OH)(CH_3)(CH_3) + C_6H_6S + 2H_2O.$$

Zu einer mit etwas granulirtem Zink versetzten Lösung des Ketons in verdünntem Weingeist lässt man allmählich Salzsäure hinzutreten. Das sofortige Entstehen von Phenylsulfhydrat wird durch den charakteristischen Geruch desselben angezeigt. Nach längerer Einwirkungszeit destillirt man im Wasserdampfstrom und erhält auf diese Weise ein milchiges, stark nach Phenylsulfhydrat riechendes Destillat, welches mit

essigsaurem Blei den citronengelben Niederschlag von Phenylbleimercaptid giebt und unter Verschwinden des specifischen Geruchs Krystalle ausscheidet, wenn man es, mit Ammoniak versetzt, an der Luft stehen lässt. Der Schmelzpunkt — 60° — und die Eigenschaften dieser Krystalle lassen sie als identisch erscheinen mit Phenyldisulfid, wozu sich bekanntlich Phenylsulfhydrat leicht, zumal bei Gegenwart von Ammoniak, oxydirt.

Verhalten gegen Brom.

Brom erzeugt aus Monophenylsulfonaceton leicht ein Monosubstitut, schwieriger ein Disubstitut.

a) Monophenylsulfonbromaceton. $CO\begin{cases}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2Br\end{cases}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine Lösung von einer Molekel Keton in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit einer Molekel Brom versetzt. Nachdem alles Brom in Reaction getreten, was fast sofort nach dem jedesmaligen Zusatze geschieht, wird das Benzol mit dem entstandenen Bromwasserstoffe zweckmässig bei möglichst niederer Temperatur vertrieben, das bräunliche, krystallinische Reactionsprodukt mit warmem Wasser gewaschen und zweimal aus Weingeist umkrystallisirt. Es stellt dann farblose, haarfeine, seideglänzende Nadeln dar, die bei 96° schmelzen und in Benzol, Aether, Chloroform und heissem Alkohol leicht, schwieriger in kaltem Alkohol und kaum in Wasser löslich sind. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die Constitution der Verbindung erhellt aus ihrem Verhalten gegen benzolsulfinsaures Natrium, mit dem sie unter Bildung von Bromnatrium symmetrisches Diphenylsulfonaceton erzeugt (s. u.).

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_9	= 108 =	38,99%	39,35%
H_9	= 9 =	3,25 „	3,52 „
Br	= 80 =	28,88 „	28,93 „
S	= 32 =	11,55 „	—
O_3	= 48 =	17,33 „	—
	277 =	100,00%	

b) Monophenylsulfondibromaceton. $CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CHBr_2\end{matrix}$.

Während die erste Molekel Brom schnell in Reaction geht, erfolgt der Eintritt des zweiten Atoms ziemlich langsam. Denselben durch Anwendung von Wärme zu beschleunigen, ist unzweckmässig, da sich dann ein terpentinähnliches, nicht näher untersuchtes Produkt bildet, welches die gesuchte Verbindung nur in geringer Menge enthält. Einigermaassen befriedigend ist die Ausbeute (etwa 60 %) der theoretischen, wenn man die Reaction in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt und nach dem Eintritte des Bromes das Gemisch sich selbst überlässt. Die Verbindung scheidet sich alsdann aus dem stark bromwasserstoffhaltigen Benzol in blumenkohlartigen Krystallbüscheln aus, die vom Benzol getrennt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, das Monophenylsulfondibromaceton rein ergeben. Es stellt zarte, farblose, seideglänzende, verfilzte Nadeln dar, die in den für das Monobromsubstitut angegebenen Lösungsmitteln, jedoch schwieriger, löslich sind und bei 113°—114° schmelzen. Im feuchten Zustande zerfliessen sie an ammoniakhaltiger Luft zu einem braunen, nicht näher untersuchten Oele. Dass der Verbindung die angegebene Formel zukommt, beweist ihr weiter unten beschriebenes Verhalten gegen benzolsulfinsaures Natrium.

Analyse.

	Theorie:	Versuch:
C_9 = 108 =	30,34 %	30,02 %
H_8 = 8 =	2,25 „	2,43 „
Br_2 = 160 =	44,94 „	44,39 „
S = 32 =	8,99 „	—
O_4 = 48 =	13,48 „	—
356 =	100,00 %	

Verhalten des Monophenylsulfonbromacetons gegen Silberoxyd.

Ein Monophenylsulfonacetonalkohol der Formel

$$CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2OH\end{matrix}$$

ist wahrscheinlich existenzfähig, liess sich jedoch nicht so isoliren, dass seine Existenz durch die Analyse bestätigt werden kann.

Lässt man auf eine weingeistige Lösung von zwei Molekeln Monophenylsulfonbromaceton eine Molekel Silberoxyd bei der Temperatur des Wasserbades einwirken, so färbt sich das Gemisch bald schwarzbraun und liefert die theoretische Menge Bromsilber. Entfernt man dieses, verjagt den Weingeist und zieht den Rückstand mit Aether aus, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten ein dunkelbraunes, dickliches Oel, das mit den Ketonalkoholen die Eigenschaft theilt, alkalische Kupfersulfatlösung zu reduciren. In einem zur Analyse tauglichen Zustande konnte es, wie gesagt, nicht erhalten werden.

Verhalten des Monophenylsulfonacetons gegen Kaliumhydroxyd.

Die Monosulfone sind selbst starken Basen gegenüber sehr beständige Verbindungen. Dagegen werden die Disulfone, wie R. Otto[1]) nachgewiesen, verhältnissmässig sehr leicht, schon durch verdünnte Kalilauge in der Wärme unter Bildung von sulfinsaurem Alkali in alkylsulfonirte Alkohole, jenes Sulfon z. B. entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{matrix} + KaOH = \begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + KaSO_2C_6H_5,$$

in benzolsulfinsaures Kalium und Phenylsulfonäthylalkohol zerlegt.

Alkylsulfonirte Fettsäuren zerfallen unter denselben Bedingungen in Kohlendioxyd und Sulfone[2]), die Phenylsulfonacetsäure z. B. entsprechend der Gleichung:

$$2\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2KaOH = \underbrace{2CH_3SO_2C_6H_5}_{\text{Methylphenyl-sulfon.}} + CO_2 + Ka_2CO_3 + H_2O.$$

[1]) Vergl. R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Dies. Journ. [2] **30**, 171 u. 321.

[2]) Vergl. R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Ber. 18, 154.

Es fragte sich nun, ob das Monophenylsulfonaceton sich in seinem Verhalten gegen Kalium jenen der Kategorie des Aethylendiphenylsulfons angehörenden Disulfonen oder den alkylsulfonirten Fettsäuren anschliessen, also nach Gleichung:

$$CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + KaOH = CO\begin{matrix}CH_2OH\\CH_3\end{matrix} + KaSO_2C_6H_5$$

benzolsulfinsaures Kalium und Acetonalkohol, oder nach Gleichung:

$$CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + KaOH = CH_3SO_2C_6H_5 + KaC_2H_3O_2$$

Methylphenylsulfon und Kaliumacetat liefern würde. Der Versuch zeigte, dass Letzteres der Fall.

Eine Lösung molekularer Mengen von Monophenylsulfonaceton und Aetzkali in verdünntem Weingeist wurde einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Vertreiben des Alkohols einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten einen Körper, der nach dem Umkrystalliren aus Weingeist unschwer an seinem bei 88°—89° liegenden Schmelzpunkt, sowie an seinen sonstigen Eigenschaften als Methylphenylsulfon zu erkennen war.

Zum Beweise, dass gleichzeitig Essigsäure entsteht, wurde die mit Aether behandelte braune Mutterlauge mit Schwefelsäure destillirt, nachdem sie zuvor durch Eindampfen concentrirt und von dem dabei sich abscheidenden Methylphenylsulfon und harzigen Verunreinigungen getrennt war. Die übergegangene Essigsäure wurde in ihr Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

Gefunden: 64,29% Ag. Silberacetat enthält 64,67% Ag.

Eine Wiederholung des Versuches bei gewöhnlicher Temperatur bewies, dass unter solchen Umständen das Agens auch in längerer Zeit so gut wie gar nicht einwirkt.

B. Diphenylsulfonaceton. $\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\ |\\ CO\\ |\\ CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$.

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit mitgetheilt wurde, ist es nicht möglich, analog der Darstellung des Acetons durch trockene Destillation wasserfreier Salze der Essigsäure, aus solchen Salzen der Phenylsulfonessigsäure ein Diphenylsulfonaceton zu erhalten.

Die Leichtigkeit jedoch, mit der sich die Alkylsulfongruppe eines alkylsulfinsauren Salzes gegen ein Halogenatom austauschen lässt, machte es wahrscheinlich, aus Monophenylsulfonbromaceton und benzolsulfinsaurem Natrium den gesuchten Körper darstellen zu können. In der That erhält man auf diesem Wege Diphenylsulfonaceton und zwar von symmetrischer Constitution. Man verfährt zu seiner Darstellung folgendermaassen.

Eine weingeistige Lösung gleicher Molek. Monophenylsulfonbromacetons und benzolsulfinsauren Natriums wird etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten der braun gewordenen Flüssigkeit findet sich fast die gesammte Menge des Reactionsproduktes, in einer Ausbeute von etwa 70% der theoretischen, am Boden des Gefässes vor, in Form eines hellbraunen, sandigen Pulvers, oder, wenn die Lösung verdünnter war, in kleinen Krystallblättern, während die Mutterlauge nur noch Spuren davon enthält. Die mit der Länge des Erwärmens zunehmende Dunkelfärbung der Flüssigkeit, sowie die für eine so einfache Reaction mangelhafte Ausbeute machen es wahrscheinlich, dass parallel der Bildung des Diphenylsulfonacetons eine Zersetzung des Bromides in anderem Sinne, als dem der Reaction vor sich geht. Man erhält den Körper rein, wenn man ihn zuerst aus Aceton, dann aus Weingeist oder Benzol umkrystallisirt. In seiner gewöhnlichen Krystallform stellt er rektanguläre Tafeln mit starkem Glasganz dar, die bei 149° schmelzen. Zuweilen krystallisirt er jedoch beim plötzlichen Abkühlen seiner heissen, alkoholichen Lösung in kleineren säulenförmigen Individuen oder Schüppchen, die beide

stark schief auslöschen, also entweder monoklin oder triklin sind, und durch abermaliges Erwärmen in der Flüssigkeit in die gewöhnliche Form übergehen. In Wasser löst er sich gar nicht, in Weingeist, Aether und Benzol sehr schwer, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig, reichlich in Aceton.

Analyse.

	Theorie:	Versuch:
C_{15} = 180 =	53,26%	53,04%
H_{14} = 14 =	4,14 „	4,31 „
S_2 = 64 =	18,93 „	—
O_5 = 80 =	23,67 „	—
338 =	100,00%	

Beweis der symmetrischen Constitution des Diphenylsulfonacetons durch sein Verhalten gegen Kaliumhydroxyd.

Die bis jetzt negativ ausgefallenen Versuche, nach der R. Otto'schen Synthese Sulfone darzustellen, in denen zwei Sulfonreste mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind[1]), machten es von vornherein unwahrscheinlich, dass das Diphenylsulfonaceton unsymmetrisch constituirt sei. In völlig exacter Weise hätte die Frage, ob ihm die Formel $(CH_2SO_2C_6H_5)_2CO$ oder $CH(SO_2C_6H_5)_2COCH_3$ zukomme, dadurch entschieden werden können, dass man es mit dem Diphenylsulfonaceton verglich, welches ohne Zweifel leicht aus dem symmetrischen Dichloraceton und benzolsulfinsaurem Salze zu erhalten gewesen wäre. Wegen der schwierigen Darstellungsweise und der widerwärtigen Eigenschaften des Dichloracetons wurde jedoch hiervon Abstand genommen, und die Frage auf andere Weise zu lösen versucht.

Das Verhalten des Monophenylsulfonacetons gegen Kalilauge (vergl. S. 315) liess erwarten, dass sich gegen dieses Agens das Diphenylsulfonaceton, falls ihm die symmetrische Constitution zukam, im Sinne der Gleichung:

[1]) Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaures Salz z. B. reagiren nicht auf einander unter Bildung des Aethylidendiphenylsulfons, welches kürzlich von Baumann (a. a. O.) dargestellt worden ist.

$$CO\begin{cases}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{cases} + KaOH = \underbrace{\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\|\\COOKa\end{matrix}}_{\text{Phenylsulfon-acets. Kalium}} + \underbrace{CH_3SO_2C_6H_5}_{\text{Methylphenyl-sulfon}}$$

verhalten würde.

Der Versuch bestätigt diese Annahme und beweist somit, dass dem Diphenylsulfonaceton und dem Monophenylsulfonbromaceton, aus dem jenes hervorgegangen, die dafür angegebenen Constitutionsformeln zukommen.

Man setzt zu dem Keton, welches mit verdünntem Weingeist übergossen ist, die berechnete Menge Kalilauge und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Wenn das Keton nach einiger Zeit verschwunden ist, verdunstet man den Weingeist in mässiger Wärme, entzieht der wässrigen Flüssigkeit das entstandene Methylphenylsulfon durch Aether und säuert sie dann mit Salzsäure an. Die hierdurch abgeschiedene Phenylsulfonessigsäure zieht man ebenfalls durch Aether aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_8	= 96 =	48%	47,58%
H_8	= 8 =	4 „	4,16 „
S	= 32 =	16 „	—
O_4	= 64 =	32 „	—
	200 =	100,00%	

Das aus dem ersten Aetherauszuge erhaltene, nach dem Reinigen bei 88°—89° schmelzende Methylphenylsulfon gab bei der Analyse folgende Werthe:

	Theorie:		Versuch:
C_7	= 84 =	53,85%	53,43%
H_8	= 8 =	5,13 „	5,73 „
S	= 32 =	20,51 „	—
O_2	= 32 =	20,51 „	—
	156 =	100,00%	

Das Diphenylsulfonaceton kann betrachtet werden als Disulfon, in welchem die beiden einwerthigen Phenylsulfon-

gruppen durch den zweiwerthigen Rest — CH_2COCH_2 — mit einander verbunden sind, oder als Aceton, in dem je ein Wasserstoffatom der beiden Methylgruppen durch den Rest $C_6H_5SO_2$ ersetzt ist. Trotz dieser Substitution bewahrt es seinen Charakter als Keton, wie sein Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, sowie gegen Thiophenol und Ammoniak beweist, welches in Folgendem beschrieben werden wird. Seine geringe Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln einerseits, andererseits der Umstand, dass es sich, wie gegen Kalilauge, so auch in manchen andern Reactionen analog dem Monophenylsulfonaceton verhalten musste, z. B. bei der Oxydation und Reduction, werden es rechtfertigen, dass wir uns mit dem Studium einer geringeren Anzahl von Reactionen als beim Monophenylsulfonaceton begnügten.

Verhalten gegen Hydroxylamin. Diphenylsulfonacetoxim. $OHN=C\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$.

Diese Verbindung wird gebildet, wenn man eine heisse alkoholische Lösung von gleichen Molek. des Ketons und salzsauren Hydroxylamins mit dem zur Zersetzung des letzteren nöthigen Natriumcarbonat etwa drei Stunden lang in geschlossener Flasche auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen derselben zeigt sich einiger Druck, und beim Verdunsten des Alkohols bleiben Krystalle zurück, die, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, farblose, breite, rektanguläre Tafeln bilden, welche in beiden Richtungen von einem stumpfen Prisma begrenzt sind, wenig Durchsichtigkeit besitzen, Perlmutterglanz zeigen, bei 136°—137° schmelzen und sich in Alkohol ziemlich leicht, auch etwas in Wasser lösen.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{15}	= 180 =	50,99%	—
H_{15}	= 15 =	4,25 „	—
N	= 14 =	3,97 „	4,46%
S_2	= 64 =	18,13 „	—
O_5	= 80 =	22,66 „	—
	353 =	100,00%	

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

$$C_6H_5HN_2 = C\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Bei Darstellung dieser Verbindung verfährt man in analoger Weise, wie bei der Darstellung der Phenylhydrazinverbindung des Monophenylsulfonacetons. Das Keton wird mit einer zu seiner Lösung nicht hinreichenden Menge Weingeist übergossen. Nach Zusatz einer Lösung der entsprechenden Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsauren Natriums wird das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Diphenylsulfonaceton verschwunden ist, wozu etwa zehn Minuten nöthig sind. Die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle werden mit Wasser gewaschen und hierauf aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie stellen dann schwach gelblich gefärbte Nadeln dar, die bei 171° unter Zersetzung schmelzen und im Gegensatz zu der Phenylhydrazinverbindung des Monophenylsulfonacetons sich an der Luft nicht verändern. In Wasser sind sie kaum, in Aether und Benzol ziemlich schwer, leichter in heissem Alkohol löslich.

Analyse.

	Theorie:	Versuch:
C_{21}	= 252 = 58,88%	—
H_{20}	= 20 = 4,67 „	—
N_2	= 28 = 6,54 „	6,64%
S_2	= 64 = 14,95 „	—
O_4	= 64 = 14,96 „	—
	428 = 100,00%	

Verhalten gegen Thiophenol.

Diphenylsulfonacetonmercaptol. $$\begin{matrix}C_6H_5S\\C_6H_5S\end{matrix}C\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Dieses Mercaptol entsteht weniger leicht, als das des Monophenylsulfonacetons. Zu seiner Darstellung löst man Diphenylsulfonaceton in etwas mehr als der äquivalenten Menge

Thiophenol und leitet durch die Lösung bei einer Temperatur von etwa 110° einen lebhaften Strom trocknen Chlorwasserstoffgases hindurch, nachdem man zuvor ein wenig Zinkchlorid hinzugesetzt hat. Wenn die Reaction als beendet anzusehen ist, lässt man das Gemisch erkalten, worauf es eine breiige Masse darstellt. Man befreit diese durch heisses Wasser vom Zinkchlorid, durch mehrmaliges Ausziehen mit Alkohol vom überschüssigen Thiophenol, und krystallisirt aus siedendem Eisessig um. Das Krystallisationsprodukt ist ein weisses, sandiges Pulver, das aus mikroskopischen, glasglänzenden, an den Endflächen stark abgerundeten Säulen besteht, die parallel auslöschen und vielleicht dem rhombischen System angehören. Es löst sich in Wasser gar nicht, sehr schwer in Alkohol, Aether und Benzol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leicht dagegen in Chloroform, welches den Körper beim Verdunsten als einen Syrup zurücklässt, der später zu einer weissen, opaken Masse erstarrt. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 190° und 191°.

Analyse.

	Theorie:	Versuch:
C_{27} = 324 =	60,00%	59,71%
H_{24} = 24 =	4,45 „	4,47 „
S_4 = 128 =	23,70 „	—
O_4 = 64 =	11,85 „	—
540 =	100,00%	

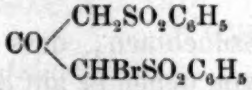
Verhalten gegen Ammoniak.

Erwärmt man Diphenylsulfonaceton mit starkem alkoholischen Ammoniak in geschlossenem Rohre mehrere Tage lang auf 90° bis 100°, so bildet sich eine Verbindung, die wahrscheinlich dem oben beschriebenen Monophenylsulfonacetonamin entspricht. Sie schmilzt bei 136° und krystallisirt in kleinen Nadeln. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben einen Gehalt von 5,39% und 5,15% N. Eine Verbindung von der Formel $NH{=}C\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$ enthält aber nur 4,3% Stickstoff.

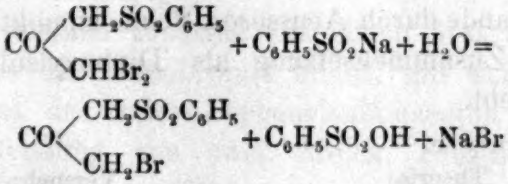
Verhalten des Monophenylsulfondibromacetons gegen benzolsulfinsaures Natrium.

In Folgendem sollen zwei Versuche beschrieben werden, deren erster den Zweck verfolgte, durch Einwirkung von eines Mol. benzolsulfinsauren Natriums auf ein Mol. des genannten Ketons ein Diphenylsulfonbromaceton darzustellen, deren zweiter aber in der Absicht unternommen wurde, durch Einwirkung von zwei Mol. des Salzes auf ein Mol. des Ketons ein Triphenylsulfonaceton zu erzeugen.

Versuch I. Ein Diphenylsulfonbromaceton, dem die der Formel



entsprechende Constitution zukäme, lässt sich nicht darstellen. Gleiche Molek. des Monophenylsulfondibromacetons und benzolsulfinsauren Natriums wirken vielmehr im Sinne der Gleichung:



auf einander ein.

Dass diese Reaction, durch welche gleichzeitig die Structur des Dibromides festgestellt wird (vergl. S. 414), nach angegebener Gleichung verläuft, bestätigt folgender Versuch.

Das Keton wird mit einer zu seiner Lösung nicht ganz hinreichenden Menge von verdünntem Weingeist übergossen, dann die entsprechende Menge benzolsulfinsauren Natriums hinzugesetzt, und auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Das Gemisch klärt sich bald, nimmt saure Reaction an und lässt beim Erkalten Krystalle fallen, die nach dem Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist alle Eigenschaften des Monophenylsulfonbromacetons zeigen, bis auf den Schmelzpunkt, der auch durch mehrmaliges und fractionirtes Umkrystalliren nicht constant zu erhalten war, sondern zwischen 90° und 95° lag. Sie gaben auch bei der

Analyse keine auf die Formel des Bromides genau stimmende Zahlen, auch wichen die Ergebnisse der Elementaranalysen, welchen bei verschiedenen Versuchen erzeugte Körper unterworfen wurden, unter einander nicht unbeträchtlich ab.

	Analyse. Theorie:	Versuch: I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	= 108 = 38,99%	40,37	41,38	40,49%	—	—
H_9	= 9 = 3,25 „	3,51	3,71	4,04 „	—	—
Br	= 80 = 28,88 „	—	—	—	24,94%	—
S	= 32 = 11,55 „	—	—	—	—	12,16%
O_3	= 48 = 17,33 „	—	—	—	—	—
	277 = 100,00%					

Hiernach ist anzunehmen, dass der Körper Verunreinigungen enthält, von denen er auf dem Wege des Umkrystallisirens aus Alkohol anscheinend sich nicht befreien lässt. Dass er aber dennoch identisch ist mit Monophenylsulfonbromaceton, beweist sein Verhalten gegen benzolsulfinsaures Natrium, mit dem er eine Verbindung erzeugt, die sich in reinem Zustande durch Aeusseres, Schmelzpunkt (149°), sowie durch ihre Zusammensetzung als Diphenylsulfonaceton zu erkennen giebt.

	Analyse. Theorie:	Versuch:
C_{15}	= 180 = 53,26%	53,15%
H_{14}	= 14 = 4,14 „	4,69 „
S_2	= 64 = 18,93 „	—
O_5	= 80 = 23,67 „	—
	338 = 100,00%	

Die Mutterlauge von dem Monophenylsulfonbromaceton reagirt sauer durch die darin enthaltene Benzolsulfonsäure. Sie wird zur Isolirung dieser mit Natriumcarbonat neutralisirt, durch Verdampfen vom Alkohol, durch Filtriren nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harze befreit und, um etwa ausser Reaction gebliebenes benzolsulfinsaures Natrium zu entfernen, nach dem Ansäuern mit Salzsäure einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Die nunmehr Chlornatrium, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Benzolsulfonsäure enthaltende Flüssigkeit wird zur staubigen Trockne verdampft,

und dem Salzrückstande durch siedenden, absoluten Alkohol das benzolsulfonsaure Natrium entzogen.

Analyse.

Gefunden: 12,80% Na. Benzolsulfonsaures Natrium enthält 12,78% Na.

Versuch II. Die Erkenntniss der Thatsache, dass ein Diphenylsulfonbromaceton nicht existenzfähig, liess den Versuch, ein Triphenylsulfonaceton durch Einwirkung von zwei Mol. benzolsulfonsauren Natriums auf ein Mol. Benzolsulfondibromaceton zu erhalten, als aussichtslos erscheinen, und in der That verläuft der Process nicht nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CHBr_2\end{matrix} + 2\,NaSO_2C_6H_5 = CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH(SO_2C_6H_5)_2\end{matrix} + 2\,NaBr,$$

sondern im Sinne der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CHBr_2\end{matrix} + 2\,NaSO_2C_6H_5 + H_2O =$$

$$CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix} + C_6H_6SO_3 + 2\,NaBr,$$

indem sich jedenfalls zunächst aus einem Mol. des Ketons und des Salzes das Monobromid bildet, mit welchem dann das zweite Mol. des Salzes Diphenylsulfonaceton erzeugt.

Bei Anwendung von zwei Molek. benzolsulfinsauren Natriums statt einem verfährt man in allen Stücken genau, wie bei dem vorhergehenden Versuche angegeben. Die analytischen Belege für die Bildung des bei 149° schmelzenden Diphenylsulfonacetons, sowie des benzolsulfonsauren Natriums sind folgende:

Gefunden: 53,05% C und 4,30% H. Diphenylsulfonaceton enthält 53,26% C und 4,14% H.

Gefunden: 12,79% Na. Benzolsulfonsaures Natrium enthält 12,78%.

C. Paratolylsulfonacetonverbindungen.

Bei Anwendung von paratoluolsulfinsaurem Natrium an Stelle des benzolsulfinsauren erhält man auf ganz dieselbe Weise, wie die Phenylsulfonacetonverbindungen, die entsprechenden Paratolylverbindungen. Von einer Beschreibung ihrer Darstellungsweisen kann daher abgesehen werden,

doch sollen in Folgendem wenigstens die äusseren Eigenschaften derselben mitgetheilt werden. Ihr chemisches Verhalten entspricht ebenfalls, soweit es beobachtet wurde, dem der Phenylsulfonacetonverbindungen.

Monoparatolylsulfonaceton. $CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_7H_7\\CH_3\end{matrix}$.

Lange, schwach seideglänzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem Wasser löslich sind und bei 51° schmelzen.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{10}	= 120 =	56,60%	56,38%
H_{12}	= 12 =	5,66 „	5,84 „
S	= 32 =	15,10 „	—
O_3	= 48 =	22,64 „	—
	212 =	100,00%	

Monoparatolylsulfonbromaceton. $CO\begin{matrix}CH_2SO_2C_7H_7\\CH_2Br\end{matrix}$.

Feine, glasglänzende Nadeln oder rektangulär, perlmutterglänzende Blättchen[1]), in Weingeist, Aether und Benzol nicht sehr leicht, in heissem Wasser sehr schwer und in kaltem so gut wie gar nicht löslich. Schmelzp. 129°—130°.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{10}	= 120 =	41,24%	40,87%
H_{11}	= 11 =	3,78 „	3,84 „
Br	= 80 =	27,49 „	27,43 „
S	= 32 =	11,00 „	—
O_3	= 48 =	16,49 „	—
	291 =	100,00%	

[1]) Das abnorme optische Verhalten der Krystalle zwischen gekreuzten Nicols durch das vorliegende Flächenpaar bei parallelem Lichte betrachtet, deutet, nach Prof. Kloos, auf einen zwillingsmässigen Aufbau. Diese Verhältnisse bedürfen jedoch noch einer weiteren Prüfung.

Diparatolylsulfonaceton. $CO\begin{<}CH_2SO_2C_7H_7\\CH_2SO_2C_7H_7\end{>}$.

Kleine, weisse, rhombische Tafeln, die bei 152° schmelzen. Sie lösen sich in heissem Eisessig und Chloroform leicht, schwieriger in heissem und sehr wenig in kaltem Alkohol.

Analyse.

	Theorie:	Versuch:
C_{17}	= 204 = 55,74%	55,66%
H_{18}	= 18 = 4,92 „	5,03 „
S_2	= 64 = 17,48 „	—
O_5	= 80 = 21,86 „	—
	366 = 100,00%	

Paratolylsulfonphenylsulfonaceton.

$CO\begin{<}CH_2SO_2C_7H_7\\CH_2SO_2C_6H_5\end{>}$.

Zum Beweise, dass bei Einwirkung von einem Mol. Brom auf ein Molek. Monoparatolylsulfonaceton ersteres in die Methylgruppe des Acetons und nicht in die des Tolyls eintritt, wurde Paratolylsulfonphenylsulfonaceton einerseits aus benzolsulfinsaurem Natrium und Paratolylsulfonbromaceton und andererseits aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Phenylsulfonbromaceton dargestellt. Beide Darstellungsweisen lieferten ein identisches Produkt, wie die äusseren Eigenschaften und der Schmelzpunkt bewiesen; das Brom hatte mithin ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Acetons ersetzt. Die aus beiden Versuchen hervorgegangenen Körper bilden kleine, schwach glasglänzende, rhombisch begrenzte Blättchen, die gegen die langen Seiten sehr schief auslöschen, also dem rhombischen Systeme nicht angehören. Sie schmelzen bei 112° und sind in den für Ditolylsulfonaceton angegebenen Lösungsmitteln, doch anscheinend etwas leichter als dieses, löslich. Der Körper, welcher aus Paratoluolsulfonbromaceton und benzolsulfinsaurem Natrium erhalten war, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{16}	= 192 =	54,54%	54,44%
H_{16}	= 16 =	4,55 „	4,73 „
S_2	= 64 =	18,18 „	—
O_5	= 80 =	22,73 „	—
	352 =	100,00%	

Verhalten des Silbersalzes der Phenylsulfonacetsäure bei höherer Temperatur.

Wie bereits Eingangs dieser Arbeit angegeben wurde, liefert das an sich schon wasserfreie Silbersalz der Phenylsulfonacetsäure beim Erhitzen keineswegs, wie man nach Analogie hätte annehmen sollen, das symmetrische Diphenylsulfonaceton, sondern als wesentlichstes Produkt eines anscheinend sehr complicirten Zersetzungsvorganges interessanter Weise Methylphenylsulfon. Trägt man das genannte Silbersalz in kleinen Antheilen in einen im Oelbade auf ungefähr 180° erhitzten Kolben, so zersetzt es sich ruhig unter Schwärzung und Entwicklung von Kohlensäure und, nachdem man die teigige Masse einige Zeit auf der genannten Temperatur erhalten hat, lassen sich ihr durch Benzol reichliche Mengen von Methylphenylsulfon (Schmelzp. 87°—88°) entziehen. Was das Lösungsmittel ungelöst lässt, ist ein Gemenge von mehr oder weniger unverändertem phenylsulfonacetsaurem Silber, metallischem Silber, Silberoxyd und auch wohl etwas Schwefelsilber. Destillirt man das teigige Zersetzungsprodukt des Silbersalzes, so erhält man noch grössere Mengen eines Methylphenylsulfons, welches nach dem Abpressen zwischen Papier — zur Entfernung kleiner Beimengungen von Thiophenol und harziger Produkte — durch einmaliges Umkrystalisiren aus verdünntem Weingeist schon in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden kann. Die Elementaranalyse eines solchen Produktes ergab 53,7% C und 5,4% H, während die Formel $C_6H_5SO_2CH_3$ 53,9% C und 5,1% H verlangt. Ausser Kohlensäure entstehen bei der Zersetzung wohl noch andere Gase, Kohlenoxyd und Acetylen haben wir unter denselben

den Zersetzungsprodukten des phenylsulfonacetsauren Silbers beim Erhitzen in geschlossener Röhre mit Benzol auf etwa 150°—180° das gesuchte Keton nachgewiesen werden. Unter diesen Umständen entstand entweder wiederum im Wesentlichen nur Methylphenylsulfon oder aber ein undefinirbares braunes, harziges Produkt, ausser metallischem Silber, Silberoxyd, Kohlensäure u. s. w. Von weiteren Ver- aber nicht nachweisen können.[1]) Ebenso wenig konnte unter suchen, auf dem Wege der trocknen Destillation aus anderen an und für sich schon wasserfreien Salzen der Phenylsulfonacetsäure das Diphenylsulfonaceton zu erhalten, wurde Mangels solcher Abstand genommen, nachdem in Uebereinstimmung mit früheren Wahrnehmungen nachgewiesen war, dass eine weitere Anzahl krystallwasserhaltiger Salze der Säure sich nicht von ihrem Krystallwasser befreien lassen, ohne dass Bildung ven Methylphenylsulfon eintritt. Das ist z. B. der Fall bei dem Calciumsalze und dem Bleisalze der Säure. Keines dieser Salze lässt sich entwässern, ohne dass dabei sein Krystallwasser zur Bildung von Methylphenylsulfon herangezogen wird; selbst bei den Versuchen, die Salze vom Krystallwasser bei nur 100° unter Ueberleiten eines Luftstromes zu befreien, fand Bildung von Methylphenylsulfon und Carbonat statt.

Da die beiden zuletzt genannten Salze noch nicht beschrieben worden sinden, so mögen hier einige Angaben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften Platz finden.

Calciumsalz der Phenylsulfonacetsäure:
$(C_6H_5SO_2CH_2CO_2)_2Ca + 2^1/_2H_2O$.

In Wasser leicht löslich, aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt werdend. Aus concentrirter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen, glänzenden, luft-

[1]) Das Nichtauftreten von Diphenylsulfonaceton bei der Zersetzung des Silbersalzes lässt sich nicht etwa durch die Annahme erklären, dass die Verbindung bei der Zersetzungstemperatur nicht existenzfähig sei; denn sie schmilzt unzersetzt bei 149° und lässt sich auch ohne wesentliche Zersetzung — wenigstens in kleinen Mengen — destilliren.

beständigen Nadeln sich abscheidend, bei schnellem Verdunsten in Wasserbadwärme als eine firnissartige Masse zurückbleibend, die erst nach einiger Zeit krystallinisch wird:

	Gefunden:	Berechnet:
Ca	8,3 u. 8,4%	8,3%

Bleisalz der Phenylsulfonacetsäure:

$$(C_6H_5SO_2CH_2CO_2)_2Pb + 2H_2O.$$

In Wasser schwer löslich, aus heiss gesättigter Lösung sich anfangs pflasterartig, später in sehr schönen, oft 1—2 Zoll langen und concentrisch gruppirten, weissen, glänzenden Nadeln abscheidend.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	32,2 u. 32,3%	32,3%

Verhalten von Estern der Phenylsulfonacetsäure bei höherer Temperatur.

Da sich die Phenylsulfonacetsäure bei höherer Temperatur glatt in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon zerlegt, so war es nicht unmöglich, dass sich die Ester jener Säure unter gleichen Bedingungen in Kohlendioxyd uud Homologe des Methylphenylsulfons spalteten und damit dann eine einfache Methode gegeben, um von alkylsulfonirten Fettsäuren zu höheren Sulfonen zu gelangen; z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2C_6H_5SO_2 \\ COOH \end{matrix} \text{ giebt } CO_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$$

$$\begin{matrix} CH_2C_6H_5SO_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \text{ konnte geben } CO_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\}$$

Propylphenylsulfon.

In Hinblick hierauf schien es angezeigt, dem Verhalten der Ester der Phenylsulfonacetsäure bei höherer Temperatur experimentell näher zu treten. Die einschlägigen Versuche, bei welchen wir uns des Methylesters und auch des Aethylesters der Säure bedienten, haben leider das erwartete Resultat nicht ergeben.

Einige Gramm des Methylesters der Phenylsulfonacet-

säure, der, beiläufig gesagt, ein dickliches, gelbliches Oel darstellt, wurde am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Gleich beim Beginn des Erhitzens trat massenhaft Kohlendioxyd auf. Als die Masse sich stark gebräunt hatte und reichlich Schwefeldioxyd entwickelte, wurde sie unter möglichster Vermeidung von Erwärmung mit wässriger Kalilauge verseift[1]) und dann mit Aether ausgeschüttelt. Dieser entnahm der alkalischen Flüssigkeit eine wesentliche Menge eines bei 88°—89° schmelzenden Körpers, der nach Eigenschaften wie nach elementarer Zusammensetzung nur identisch sein konnte mit Methylphenylsulfon.

	Gefunden:	Berechnet:
C	53,5 %	53,9 %
H	5,3 „	5,1 „

Aethylphenylsulfon, welches hätte entstehen müssen, falls die Zersetzung des Esters analog der der Säure vor sich gegangen wäre, konnte in dem ätherischen Auszuge nicht aufgefunden werden.

Zu dem nämlichen Resultate führte der gleich dem ersten angestellte Versuch des Erhitzens des Aethyläthers der Phenylsulfonessigsäure; auch hier bildete sich nur Methylphenylsonfon; Propylphenylsulfon konnte unter den Zersetzungsprodukten nicht aufgefunden werden.

Rückblick.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit, kurz zusammengefasst und zum Theil verallgemeinert, sind folgende:

1. Monoalkylsulfonirte Ketone entstehen leicht durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die Monohalogensubstitute der Ketone.

2. Auf demselben Wege entstehen aus den Monohalogensubstituten der monoalkylsulfonirten Ketone die Dialkylsulfonsubstitute.

3. Letztere sind symmetrisch constituirt.

---

[1]) Um Bildung von Sulfon aus der Phenylsulfonacetsäure zu vermeiden; die Ester der Säure verseifen sich übrigens ausnehmend leicht, durch Kali oder Natron fast schon bei gewöhnlicher Temperatur.

4. Acetone mit mehr als zwei Alkylsulfongruppen scheinen nicht existenzfähig zu sein.

5. Monophenylsulfonaceton bewahrt seinen Charakter als Keton, indem es mit Natriumbisulfit, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Thiophenol und Ammoniak Verbindungen eingeht.

6. Ebenso Diphenylsulfonaceton, welches sich gleichfalls mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Thiophenol und Ammoniak verbindet.

7. Ein Monophenylsulfoncyanhydrin konnte nicht dargestellt werden.

8. Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich Monophenylsulfonaceton dem Aceton entsprechend, indem es dadurch in Essigsäure und die Zersetzungsprodukte der Phenylsulfonameisensäure zerlegt wird.

9. Durch nascenten Wasserstoff wird Monophenylsulfonaceton zu Isopropylalkohol und Benzolsulfinsäure, resp. Benzolsulfhydrat reducirt.

10. Durch Kali wird Monophenylsulfonaceton in Methylphenylsulfon und Essigsäure gespalten, Diphenylsulfonaceton in Methylphenylsulfon und Phenylsulfonessigsäure.

11. Brom ersetzt im Monophenylsulfonaceton leicht ein, etwas schwieriger zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe.

12. Im Paratoluolsulfonaceton ersetzt Brom ein Wasserstoffatom derselben Methylgruppe.

13. Ein Diphenylsulfonbromaceton ist nicht existenzfähig.

14. Monophenylsulfonaceton konnte nicht nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus Aceton und Benzolsulfonchlorid erhalten werden.

15. Das wasserfreie Silbersalz der Phenylsulfonessigsäure liefert bei der trocknen Destillation kein Diphenylsulfonaceton, sondern im Wesentlichen nur Methylphenylsulfon. Krystallwasserhaltige Salze der Phenylsulfonessigsäure lassen sich nicht entwässern ohne Bildung von Methylphenylsulfon.

16. Ester der Phenylsulfonessigsäure werden bei höherer Temperatur nicht unter Bildung von Homologen des Methylphenylsulfons zersetzt.

Braunschweig, im October 1887.

Zur Kenntniss der Disulfone der Formel $\overset{II}{R}\overset{I}{R}_2(SO_2)_2$ und $\overset{II}{R}_2(SO_2)_2$;

nach Untersuchungen von Raphael C. Casanova

mitgetheilt von

Robert Otto.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Wiederholt ist von mir die Frage nach der Constitution der organischen Sulfinsäuren zum Gegenstande von experimentellen Arbeiten gemacht und gestützt auf das Ergebniss dieser, sowie der sonst noch in Betracht kommenden Thatsachen beleuchtet worden.[1]) Dabei ergab sich, dass die in Rede stehenden Säuren ebensowohl als Derivate der sogenannten symmetrischen schwefligen Säure mit vierwerthigem Schwefelatome: $\overset{IV}{S}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, entstanden aus dieser durch Eintritt eines Alkyls an Stelle des einen der beiden Hydroxyle[2]) angesehen werden können, wie auch als Abkömmlinge der sogenannten asymmetrischen schwefligen Säure: $\overset{VI}{S}\begin{matrix}O\\O\\OH\\H\end{matrix}$, hieraus hervorgegangen durch Ersatz des einzigen darin vorkommenden Hydroxyls durch ein einwerthiges Alkoholradikal. Nach jener Ansicht würde beispielsweise die Constitution der Aethylsulfinsäure in der Formel: $\overset{IV}{S}O\begin{matrix}C_2H_5\\OH\end{matrix}$, nach dieser aber in der Formel: $\overset{VI}{S}\begin{matrix}O\\O\\C_2H_5\\H\end{matrix}$, ihren Ausdruck finden.

---

[1]) R. Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. Ber. **13**, 1273. R. Otto u. A. Rössing: das. **18**, 2493.

[2]) Natürlich sind hier nur die Sulfinsäuren mit einwerthigen Alkoholradikalen gemeint.

Für die Auffassung der Sulfinsäuren als Hydroxylverbindungen einwerthiger Radikale: $R\overset{IV}{S}O$, als den Oxysäuren entsprechende ätherartige Derivate der Schützenberger'schen hydroschwefligen Säure: $\overset{IV}{S}\begin{cases}\diagup\!\!\!\diagup O\\ -H\\ \diagdown OH\end{cases}$, spricht die Leichtigkeit, womit sich die Verbindungen bei Einwirkung von Basen in wohl charakterisirte Salze verwandeln, sowie namentlich die von mir in Gemeinschaft mit A. Rössing[1]) nachgewiesene Existenz von Estern, welche, durch Einwirkung von Chlorameisensäureestern auf sulfinsaure Salze, unter Abspaltung von Kohlendioxyd, wie auch bei Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der freien Sulfinsäuren sich bildend, auf dem Wege der Verseifung leicht in ihre Componenten zerlegt und durch Einwirkung von Oxydantien glatt in Sulfonsäureester verwandelt werden können.[2]) Zu Gunsten der Auffassung der Sulfinsäuren als Hydrüre einwerthiger Radikale: $R\overset{VI}{S}O_2$, als den Aldehyden vergleichbare Abkömmlinge der Sulfonsäuren spricht die Bildung von Salzen der Säuren aus den Chloriden der Sulfonsäuren bei Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub, die Leichtigkeit, mit welcher sich die Sulfinsäuren durch Halogene in die Halogenanhydride jener Säuren, durch Oxydation in diese selbst[3]), die Ester von Sulfinsäuren durch die gleichen Agentien in die Ester von Sulfonsäuren verwandeln lassen, sowie endlich ganz besonders die leichte und völlig glatte Bildung von Sulfonen aus den Alkalisalzen von Sulfinsäuren bei Wechselwirkung mit den Halogenverbindungen der Alkoholradikale.[4]) Dass aber die Sulfone als Verbindungen betrachtet werden müssen, in welchen die Alkyle direct mit dem sechswerthigen Schwefelatome verbunden sind[5]), das haben Michael und

[1]) A. a. O.

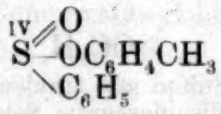
[2]) R. Otto u. A. Rössing: Glatte Oxydation der Ester aromatischer Sulfinsäuren zu Sulfonsäureestern. Ber. **19**, 1224.

[3]) R. Otto u. H. Ostrop: Ann. Chem. **141**, 365; R. Otto u. R. Schiller: Ber. **9**, 1584.

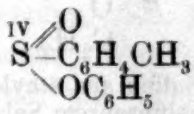
[4]) A. a. O.

[5]) Die Monosulfone.

Adair[1]) durch den Nachweis der Identität des aus Benzolsulfonsäure und Toluol beim Erhitzen mit Benzol entstehenden Phenyltolylsulfons mit dem unter gleichen Bedingungen aus Toluolsulfonsäure und Benzol sich ergebenden Sulfone dargethan. Wäre in den Sulfonen der Schwefel geringerwerthig, z. B. nur vierwerthig, so hätten beide Sulfone nicht identisch sein können, vielmehr die aus nachstehenden Formeln sich ergebende verschiedene Constitution besitzen müssen:



Sulfon aus Benzolsulfonsäure u. Toluol.



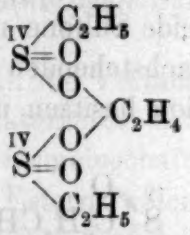
Sulfon aus Toluolsulfonsäure u. Benzol.[2])

Nun könnte man aber allenfalls gegen die Beweiskraft der Michael-Adair'schen Reaction geltend machen, dass dieselbe erst bei sehr hoher Temperatur unter Druck und keineswegs glatt sich vollziehe, und dass demnach dabei molekulare Umlagerungen nicht ausgeschlossen seien, und so schien es denn nicht überflüssig, den Weg der Michael-Adair'schen Beweisführung an der Hand der Otto'schen Synthese der Sulfone aus sulfinsauren Salzen und den Halogenverbindungen von Alkylen, die sich, wie bereits gesagt, ausnehmend leicht, fast schon bei gewöhnlicher Temperatur und auch völlig glatt vollzieht, zu betreten. Zu dem Zwecke stellte Casanova einmal das Aethylendiäthylsulfon aus äthylsulfinsaurem Natrium und Bromäthylen, dann aber auch aus äthylensulfinsaurem Natrium und Bromäthyl dar und verglich beide Verbindungen mit einander. Es zeigte sich, dass dieselben identisch waren. Dieses ist aber nur dann möglich, wenn der Schwefel in beiden Sulfinsäuren mit sechs Valenzen fungirt. Wäre er vierwerthig, so hätten beide Sulfone nicht

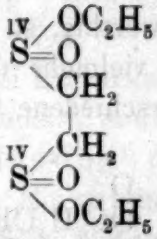
[1]) Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone. Ber. **10**, 583 und **11**, 116.

[2]) Dass in den Sulfonsäuren der Schwefel direct mit den Alkylen verbunden ist, folgt bekanntlich aus der Reducirbarkeit ihrer Halogenanhydride zu Mercaptanen.

identisch sein können, weil in dem einen dann die Aethylradikale, in dem anderen aber das Aethylen mit dem Schwefel hätte direct verbunden sein müssen, wie die folgenden Formeln veranschaulichen:



Sulfon aus äthylsulfinsaurem Salz u. Bromäthylen.



Sulfon aus äthylendisulfinsaurem Salz u. Bromäthylen.

I. Aethylendiäthyldisulfon[1]): $C_2H_4(SO_2C_2H_5)_2$.

Eine alkoholische Lösung von äthylsulfinsaurem Natrium[2]) (2 Mol.) wurde mit Bromäthylen (1 Mol.) am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis sich kein Bromnatrium

---

[1]) Der Kürze halber werde ich fortan in der Regel das Sulfon als Aethylendiäthylsulfon bezeichnen und analog die anderen Sulfone vom gleichen Typus.

[2]) Ueber die Darstellung des Salzes aus Aethylsulfonchlorid mittelst Zinkstaub u. s. w. vergl. die oben angezogene Abhandlung von R. Otto in den Ber. d. d. chem. Ges. Anm. 1 zu S. 1278, sowie die Mittheilung von C. Pauly: Ueber Bildung von Sulfinsäuren der Klasse der Fettkörper aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren. Das. 10, 941. Ich entnehme aus meinen Notizen, dass gelegentlich der sich auf diese Mittheilung beziehenden Arbeiten in meinem Laboratorium auch die Amylsulfinsäure mittelst Zinkstaub aus dem Chlorid der Amylsulfonsäure (aus Gährungsamylalkohol) dargestellt worden ist. Die Säure bildete ein gelbliches, wasserlösliches Oel, welches Lackmuspapier anfangs röthete, dann bleichte. Das Zinksalz bildete kleine, in Wasser schwer lösliche Schüppchen, die kein Krystallwasser enthielten. Das Natriumsalz krystallisirte aus seiner gesättigten Lösung in Alkohol in Blättern, wie das Baryumsalz aus wässriger Lösung. Letzteres enthielt 4 Mol. Krystallwasser und entliess dieselben beim Erhitzen bis auf 140°. Das Chlorid der Amylsulfonsäure scheint nicht unzersetzt destillirbar zu sein.

mehr abschied, worauf der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt wurde. Das im Wasser Unlösliche stellte das gesuchte Sulfon dar. Zu seiner Reinigung wurde es aus Weingeist umkrystallisirt und so in kurzen, sehr dünnen, fast diamantglänzenden, farblosen Nadeln erhalten, welche in der Wärme leicht, in der Kälte schwer in Wasser und Alkohol löslich sind, von Aether, Benzol, Chloroform und auch Schwefelkohlenstoff wenig aufgenommen werden, bei 136° — 137° schmelzen, und bei viel höherer Temperatur ohne Zersetzung sich verflüchtigen lassen. Das auf dem angegebenen Wege dargestellte Sulfon ist demnach völlig identisch mit dem zuerst von E. Beckmann durch Oxydation von Aethylendiäthylsulfid dargestellten Sulfon.[1])

0,112 Grm. des aus äthylsulfinsaurem Salz und Aethylenbromid erhaltenen Körpers gaben 0,245 Grm. $BaSO_4$ = 30% S. Die Formel $(C_2H_5SO_2)_2C_2H_4$ verlangt 29,9% S.

Nunmehr versuchte Casanova das Aethylendiäthylsulfon auf dem anderen Wege, aus äthylendisulfinsaurem Natrium mittelst Bromäthyl zu erhalten.

Disulfinsäuren, d. h. Sulfinsäuren mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffresten sind kaum bekannt. Ueber eine Benzoldisulfinsäure liegen einige Angaben vor. Durch Behandlung des Chlorids der Benzolmetadisulfonsäure unter Wasser mit Zinkstaub u. s. w. erhielt C. Pauly[2]) eine ölige Säure, welche auf Lackmuspapier wie Sulfinsäure reagirte, deren Bariumsalz, entsprechend der Formel: $C_6H_4(SO_2)_2Ba$ 40,0% Ba — gegenüber 40,2% Ba, d. i. die theoretische Menge — enthielt. Zur Darstellung der Aethylendisulfinsäure ging Casanova aus von der Aethylendisulfonsäure. Nach dem Vorgange von K. Bender[3]) wurde durch Erhitzen von Bromäthylen mit einer concentrirten wässrigen Lösung von neutralem

[1]) Ueber die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen. Dies. Journ. [2] **17**, 469.

[2]) Ueber Benzoldisulfinsäure; Ber. **9**, 1595.

[3]) Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfäthylsäure und Disulfonäthylensäure; Ann. Chem. **148**, 96.

schwefligsauren Natrium zunächst äthylendisulfonsaures Natrium dargestellt.

Nach Husemann[1]) soll dasselbe $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, nach Guareschi[2]) aber nur deren zwei, wofür auch die Bestimmungen von Casanova sprechen.

0,3855 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,053 Grm. = 13,75% H_2O. Berechnet H_2O 13,3%.

0,3325 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,198 Grm. Na_2SO_4 = 19,24% Na. Berechnet Na 19,24%.

In Betreff der krystallographischen Eigenschaften des Salzes theilt mir mein College Prof. Kloos Folgendes gütigst mit:

„Die Krystalle des äthylendisulfonsauren Natriums besitzen einen reinen, aber nicht sehr starken Glasglanz und einen hohen Grad von Durchsichtigkeit. Die Flächen sind eben und glatt; sie werden voraussichtlich gute Bilder geben und daher genaue Resultate bei der Messung, die ich nach Vollendung der dazu erforderlichen Einrichtungen vornehmen werde.

Die grösseren Krystalle, welche 13 Mm. lang, 6 bis 11 Mm. breit und 5 Mm. dick sind, konnten mit dem Anlegegoniometer approximativ gemessen werden. Es ist auffällig, dass die so erhaltenen Winkel keinerlei Abweichung vom rhombischen System ergaben, während das optische Verhalten die Zugehörigkeit derselben zu diesem System völlig ausschliesst. Die Entwicklung der Krystalle ist zum Theil äusserst regelmässig und man meint sicher dicke, säulenförmige und tafelförmige rhombische Gebilde vor sich zu haben, die sehr einfach durch zwei rechtwinklig zu einander liegende Flächenpaare und zwei Prismen aus zwei ebenfalls rechtwinklig zu einander gestellten Zonen begrenzt sind.

Allerdings erhalten die Krystalle zum Theil dadurch ein unsymmetrisches Aussehen, dass die einzelnen Flächenpaare sich ungleich ausdehnen, einzelne Flächen sogar gänzlich verschwinden. Nur an einem einzigen Krystall fanden sich kleine Abstumpfungen der Combinationskanten zwischen den grossen, als | Prismen gedeuteten Flächen, die, da sie nur paarweise auftreten, dem Krystall einen triklinen Charakter verleihen.

Wie gesagt, ist das rhombische System ausgeschlossen, da ich kein Flächenpaar auffinden konnte, welches im polarisirten, parallelen Lichte orientirte Auslöschung ergab. Die optischen Elasticitätsrichtungen liegen daher sämmtlich schief zu den Combinationskanten — ich konnte die Auslöschungsschiefe für das meistens vorwiegend entwickelte Flächen-

[1]) Ann. Chem. **126**, 272.

[2]) Accad. d. Lincei. Vol. 3. Ber. **12**, 682.

paar zu 33° mit den Combinationskanten zu den Prismen bestimmen, während durch ein Prismaflächenpaar gesehen, diese Schiefe zu 31° 30′ ermittelt werden konnte. Spaltbarkeit habe ich nicht auffinden können und die weitere optische Untersuchung sowohl als die Messung am Reflexionsgoniometer muss ich auf später verschieben. Vorläufig halte ich die Krystalle für triklin mit nur geringen Abweichungen von rhombischer Symmetrie, wenigstens was die geometrische Entwicklung anbelangt.

Es erscheint nun auch erklärlich, dass K. Bender auf Grund der Messungen von Reusch das eingliedrige System für das äthylendisulfonsaure Natrium angegeben hat, während Husemann die Krystalle als Achtflächner des orthorhombischen Systems deutet. Die Axenwinkel, welche Reusch für dieses Salz berechnete (die Messungen selbst sind nicht angegeben)

a : b 88° 50 : 4
a : c 89° 50 : 6
b : c 88° 11 : 2

beweisen, dass die Krystallwinkel nur unbedeutend abweichen können von denen, die bei rhombischer Symmetrie vorliegen würden. Es wird dies durch meine vorläufigen Untersuchungen vollkommen bestätigt."

Das entwässerte äthylendisulfonsaure Natrium wurde nun mittelst Phosphorpentachlorid in Aethylendisulfonchlorid verwandelt. Die beste Ausbeute an diesem ergab sich, wenn das bis zur Herstellung eines dünnflüssigen Breies im Wasserbade erhitzte Gemisch aus Phosphorchlorid und sulfonsaurem Salz in Eiswasser eingetragen wurde. So erhielt Casanova z. B. aus 200 Grm. des Salzes 140 Grm. reinen Chlorids, statt 194 Grm. d. i. die theoretische Menge. Das Aethylendisulfonchlorid zeigte übereinstimmend mit den Angaben von W. Königs[1]) den Schmelzpunkt 91°, war gegen kaltes Wasser ziemlich beständig und krystallisirte aus Aether in schönen Nadeln.

Aethylendisulfinsäure. Nach dem Vorgange von Otto und Schiller[2]) wurden in einen dicken Brei aus Zinkstaub und Wasser anfangs, zur Einleitung der Reaction, unter gelindem Erwärmen in kleinen Antheilen abwechselnd Aethylensulfonchlorid und Zinkstaub eingetragen, mit der

[1]) Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethylendisulfonsäure. Ber. 7, 1163.

[2]) A. a. O.

Vorsicht, dass stets Zink in reichlichem Ueberschuss vorhanden war und die Temperatur nicht zu hoch stieg. Nach Entfernung des Chlorzinks durch kaltes Wasser konnte dem Reactionsprodukte durch siedendes Wasser ein Zinksalz entzogen werden, welches nach seinen chemischen Eigenschaften wie nach seiner Zusammensetzung aus äthylendisulfinsaurem Zink bestand.

Das Salz war wasserfrei und bildete kleine, fettglänzende, farblose Blättchen, die sehr wenig in kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser löslich waren.

0,120 Grm. derselben nahmen beim Erhitzen auf 120° an Gewicht nicht ab und lieferten 0,044 Grm. ZnO, entsprechend 29,3% Zn. Die Formel $C_2H_4(SO_2)_2Zn$ verlangt 29,4% Zn.

Ein anderer Theil des bei der Einwirkung des Zinkstaubes entstandenen Produktes wurde zur Ueberführung des darin enthaltenen Zinksalzes der Sulfinsäure in Natriumsalz längere Zeit bis zur bleibenden alkalischen Reaction mit einer Lösung von Natriumcarbonat digerirt, dann filtrirt, das Filtrat eingedunstet und dem Rückstand das sulfinsaure Salz durch siedenden Alkohol entzogen. Das so erhaltene äthylendisulfinsaure Natrium krystallisirte in kleinen, farblosen, wenig glänzenden Blättchen, die sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich waren und ebenso wie das aus Wasser angeschossene Salz 4 Mol. Krystallwasser enthielten, welche sich beim Erhitzen bis auf 120° abspalteten.

a) Aus Alkohol erhaltenes Salz.

I. 0,246 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,126 Grm. Na_2SO_4.

II. 0,235 Grm. lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0,062 Grm. H_2O und gaben 0,122 Grm. Na_2SO_4.

III. 0,141 Grm. des gleichen Salzes gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,2436 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_2H_4\begin{matrix}SO_2Na\\SO_2Na\end{matrix} + 4H_2O$	I.	II.	III.
$H_2O = 26,3\%$	—	26,4	—
$Na = 16,8$ „	16,6	16,8	—
$S = 23,4$ „	—	—	23,7

b) Aus Wasser krystallisirtes Salz.

I. 0,238 Grm. lufttrocknen Salzes gaben bei 120° 0,062 Grm. H_2O und 0,124 Grm. Na_2SO_4.

II. 0,295 Crm. des gleichen Salzes gaben 0,152 Grm. Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
H_2O = 26,3 %	26,1	—
Na = 16,8 „	16,8	16,6.

Die freie Aethylendisulfinsäure scheint ebenso wenig beständig zu sein, wie nach den Angaben von Pauly die Benzoldisulfinsäure (a. a. O.)[1]) Bei den Versuchen, die Säure durch Zersetzung des Natriumsalzes in wässriger Lösung mittelst einer Mineralsäure und Ausschütteln mit Aether oder Chloroform zu isoliren, wurden stets nur gelbe, harzige Massen erhalten, die in Wasser nur zum Theil löslich waren, in dieser Lösung Lackmuspapier allerdings zunächst rötheten, dann bleichten.

Das Natriumsalz der Aethylendisulfinsäure lässt sich aber ebenso leicht wie ein gleiches Salz einer Monosulfinsäure durch Einwirkung der Halogenverbindungen von Alkoholradikalen in Verbindungen überführen, welche in die Kategorie von Disulfonen gehören. Zunächst wurde auf diesem Wege das Aethylendiäthylsulfon dargestellt.

Unter gewöhnlichem Drucke wirken in alkoholischer Lösung Bromäthylen (1 Mol.) und äthylendisulfinsaures Salz (2 Mol.) beim Erhitzen nur langsam auf einander ein. Wenn man aber die Verbindungen in Alkohol einige Zeit in geschlossener Röhre auf etwa 100° erhitzt, so treten dieselben schnell in Wechselwirkung, so dass dann der Rohrinhalt beim Erkalten zu einem steifen Krystallbrei erstarrt. Wird dieser mit Wasser vermischt, so scheidet sich alles Sulfon ab und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden. Da der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung bei 136°—137° lag und da diese auch sonst die Eigenschaften des Produktes der Oxydation des Aethylendiäthyls wie des Produktes der Einwirkung des Aethylenbromids auf äthylsulfinsaures Natrium, zudem die elementare Zusammensetzung dieser zeigte, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sie mit diesen identisch ist.

[1]) Vergl. hiermit die betreffenden Beobachtungen von Casanova weiter unten.

0,176 Grm. derselben gaben bei der Verbrennung 0,218 Grm. CO_2 und 0,107 Grm. H_2O.

0,207 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,456 Grm. $BaSO_4$.

Berechn. nach $C_2H_4(SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C = 33,6 %	33,7 %
H = 6,5 „	6,7 „
S = 29,9 „	30,2 „

Die Identität des Sulfons mit den auf oben angegebenem Wege entstehenden gleich zusammengesetzten Verbindungen, die Leichtigkeit, mit welcher die Bildung der einen wie der anderen aus sulfinsaurem Salze sich vollzieht, ist ein weiterer, wie ich meine, unantastbarer Beweis für die Berechtigung zur Annahme der Hexavalenz des Schwefels in den Sulfinsäuren bei diesen Reactionen.

Verhalten des Aethylendiäthylsulfons gegen nascirenden Wasserstoff.

Behandelt man das Sulfon mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung, selbst anhaltend, so erleidet es keine Veränderung, wie auch das demselben Typus angehörende Aethylendiphenylsulfon und Aethylenditolylsulfon den Untersuchungen von Otto und Damköhler[1]) zufolge unter gleichen Bedingungen keine Reduction erfährt. Natriumamalgam hingegen wirkt reducirend ein. Als das Aethylendiäthylsulfon einige Stunden in wässriger Lösung mit dem Amalgam in Berührung gewesen war, entwickelte die alkalische Lösung auf Zusatz von Zink und Salzsäure fast sofort kräftig Aethylmercaptan, enthielt also unzweifelhaft äthylsulfinsaures Natrium. Man darf hiernach entnehmen, dass, wie z. B. das Aethylendiphenylsulfon durch Wasserstoff in conditione nascendi in alkalischer Lösung gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2-SO_2C_6H_5 \end{matrix} + 2\,NaOH + H_2 = 2\,C_6H_5NaSO_2 + C_2H_6O + H_2O$$

[1]) Beitr. zur Kenntniss der Disulfone; dies. Journ. [2] **30**, 171 u. 321.

zu benzolsulfinsaurem Salz und Aethylalkohol reducirt wird[1]), das Aethylendiäthylsulfon unter gleichen Bedingungen äthylsulfinsaures Salz ausser Alkohol giebt.

Einwirkung von Kali; Aethylsulfonäthylalkohol.

Gegen Kali verhält sich das Aethylendiäthylsulfon analog dem Aethylendiphenylsulfon, welches dadurch nach Otto und Damköhler[2]) entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2-SO_2C_6H_5\\ |\\ CH_2-SO_2C_6H_5\end{matrix} + KaOH = \begin{matrix}CH_2-SO_2C_6H_5\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + C_6H_5SO_2Ka$$

in benzolsulfinsaures Salz und Phenylsulfonäthylalkohol übergeführt wird. Doch ist zu bemerken, dass die Spaltung des Diäthylsulfons sich weit schwieriger vollzieht, als die der entsprechenden Phenylverbindung. Nachdem 12 Grm. des Sulfons in ungefähr 100 Ccm. Wasser unter Zusatz eines Ueberschusses von Kalilauge volle 8 Tage im Wasserbade erhitzt waren, gab die stark alkalische Flüssigkeit an Aether beiläufig nur 4 Grm. eines dicklichen, gelben Oeles ab, welches intensiv bitter schmeckte, nach einiger Zeit im Exsiccator fest wurde und aus Aethylsulfonäthylalkohol bestand. 12 Grm. des Sulfons hätten bei völliger Zersetzung, der obigen Gleichung entsprechend, 7,7 Grm. des Alkohols liefern müssen. Zur Identificirung dieser in Wasser und auch in Aether nicht gerade leicht, reichlicher in Chloroform löslichen Verbindung wurde sie durch Erwärmen mit der molekularen Menge Benzoylchlorid in den Benzoylester verwandelt und dieser, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirte, analysirt.

0,250 Grm. desselben gaben 0,500 Grm. CO_2 und 0,135 Grm. H_2O.

Berechnet für $\begin{matrix}CH_2-SO_2C_2H_5\\ |\\ CH_2-OC_7H_5O\end{matrix}$:	Gefunden:
C = 54,6%	54,5%
H = 5,8 „	6,0

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

Die mit Aether erschöpfte alkalische Flüssigkeit entwickelte mit Zink und Salzsäure sofort kräftig Aethylmercaptan, enthielt also äthylsulfinsaures Salz.

0,150 Grm. des bei 120° getrockneten Kaliumsalzes der aus der alkalischen Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Aether aufgenommenen Sulfinsäure gaben 0,095 Grm. $Ka_2SO_4 = 29{,}5\%$ Ka. $C_2H_5KaSO_2$ verlangt 29,5% Ka.

Behandelt man das Sulfon mit concentrirter Kalilauge in der Wärme, so entsteht neben sulfinsaurem Salz und reichlichen Mengen dunkler, harziger, wasserunlöslicher Körper ein bitterschmeckendes, ätherlösliches, braunes, dickes Oel, auf welches Chlorbenzoyl nicht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff einwirkt, das also den Charakter eines Alkohols nicht zeigt. Ich vermuthe, dass dieses Produkt Diäthylsulfonäthyläther oder ein Polymeres derselben ist, mindestens im wesentlichen daraus besteht, ähnlich wie das Aethylendiphenylsulfon durch concentrirte Kalilauge unter Bildung von grossen Mengen harziger Substanzen nach Otto und Damköhler (a. a. O.) in eine mit dem Diphenylsulfonäthyläther polymere Substanz verwandelt wird und Phenylenmetadiphenylsulfon beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck Diphenylsulfonphenyläther giebt (s. u.).

Den Aethylsulfonäthylalkohol nach Analogie des Phenylsulfonalkohols aus Aethylenchlorhydrin und äthylsulfinsaurem Natrium, durch Erhitzen in Alkohol, darzustellen, hat mir nicht gelingen wollen. Unter gewöhnlichem Druck treten die Verbindungen nicht in Wechselwirkung; nach dem Erhitzen in geschlossener Röhre auf 120° waren nur ganz geringe Mengen eines bitterschmeckenden Oels entstanden; nachdem die Componenten auf ungefähr 150° erhitzt waren, hatten sich reichliche Mengen Chlornatrium und ein braunes, ätherlösliches Oel gebildet. Dieses gab aber mit Chlorbenzoyl keinen Benzoësäureester, schien vielmehr identisch zu sein mit dem ätherlöslichen Produkte der Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf das Sulfon.

Einwirkung von Ammoniak.

Wie auf Aethylendiphenylsulfon, so wirkt wässriges Ammoniak auch auf Aethylendiäthylsulfon beim Erwärmen

leicht unter Bildung von äthylsulfinsaurem Natrium und eines stickstoffhaltigen Körpers ein, der sich der ammoniakalischen Flüssigkeit bequem durch Chloroform entziehen lässt, in Wasser ziemlich leicht löslich ist, noch leichter sich in Aether, Alkohol und in Benzol löst und in kleinen Blättchen krystallisirt, die bei 83° schmelzen. Ich vermuthe, dass diese auf Lackmus kaum bläuend reagirende Verbindung dem unter gleichen Bedingungen aus dem Aethylendiphenylsulfon entstehenden Diphenylsulfonäthylamin entspricht, also Diäthylsulfonäthylamin darstellt.

In der von dieser Verbindung befreiten ammoniakalischen Flüssigkeit war äthylsulfinsaures Ammon enthalten. Sie gab mit Zink und Salzsäure reichlich Mercaptan, und das Natriumsalz der daraus dargestellten Sulfinsäure zeigte den Natriumgehalt des äthylsulfinsauren Salzes.

0,158 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,097 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 19,9% Na. $C_2H_5NaSO_2$ verlangt 19,8% Na.

Bei dieser Gelegenheit wurden aus der Aethylendisulfinsäure noch einige andere dem Typus $\overset{II}{R}R_2(SO_2)_2$ angehörende Disulfone mit der Fettkörperreihe angehörenden Alkylen, das **Dimethyläthylendisulfon** und das **Diäthyläthylendisulfon**, sowie endlich noch ein Sulfon vom Typus $\overset{II}{R}_2(SO_2)_2$, das **Diäthylendisulfon**, dargestellt, dieses namentlich deshalb, weil in seiner Entstehung aus der genannten Disulfinsäure ein weiterer Beweis dafür erblickt werden durfte, dass die der einfachsten Formel C_2H_4S entsprechende Schwefelverbindung, aus welcher durch Oxydation ein Sulfon dargestellt wurde, im Falle der Identität dieses mit jenem Sulfone Diäthylendisulfid und nicht Aethylensulfid darstellt.

II. Aethylendimethyldisulfon: $C_2H_4\begin{cases}SO_2CH_3\\SO_2CH_3\end{cases}$.

Analog dem Aethylendiäthylsulfon aus äthylendisulfinsaurem Natrium und Brommethyl dargestellt. Perlmutterglänzende Schüppchen, flaserartig gruppirt, oder grössere, glimmerartig gruppirte Membranen, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Schmelzpunkt 190°.

III. Aethylendipropyldisulfon: $C_2H_4\begin{matrix}SO_2C_3H_7\\SO_2C_3H_7\end{matrix}$.

Aus äthylendisulfinsaurem Natrium und Normalpropylbromid wie die vorigen Verbindungen dargestellt. Perlmutterglänzende, glattsäulenförmige, verwebte Krystalle, die bei 155° schmelzen.

IV. Diäthylendisulfon: $\begin{matrix}CH_2—SO_2—CH_2\\|\qquad\qquad|\\CH_2—SO_2—CH_2\end{matrix}$.

Bekanntlich reagiren Schwefelnatrium und Aethylenbromid nach Gleichung:

$$C_2H_4Br_2 + Na_2S = 2NaBr + C_2H_4S$$

auf einander. Dabei entsteht zunächst, wie schon Husemann[1]) beobachtete, ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, amorphes, bromhaltiges Produkt, welches beim Erhitzen auf ungefähr 160° in eine Verbindung übergeht, die aus Weingeist in bei 111°—112° schmelzenden Nadeln oder Blättchen, aus Aether in dicken, monoklinen Prismen krystallisirt. Aus der Dampfdichte derselben schloss Husemann, dass dieselbe nicht, wie Crafts[2]) angenommen hatte, Aethylensulfid, sondern Diäthylendisulfid sei. Dem entsprechend musste das von Crafts aus der in Rede stehenden Schwefelverbindung durch Oxydation dargestellte Sulfon[3]) Diäthylendisulfon und nicht Aethylenmonosulfon und demnach identisch sein mit dem bei Einwirkung von Aethylenbromid auf äthylendisulfinsaures Natrium neben Bromnatrium muthmasslich entstehenden Körper. Dem ist nun in der That so, wie der Versuch ergab. Wenn man eine alkoholische Lösung von äthylendisulfinsaurem Natrium (2 Mol.) mit Bromäthylen (1 Mol.) am Rückflusskühler erwärmt, so beginnt bald ein weisser bis gelblich-weisser, pulverförmiger Körper sich abzuscheiden. Wenn die Menge desselben nicht

[1]) Ann. Chem. **126**, 280.
[2]) Das. **124**, 110.
[3]) Ann. Chem. **125**, 124.

mehr zunimmt, ist die Reaction vollendet. Man sammelt das Abgeschiedene auf einem Filter, wäscht anfangs mit Weingeist, hierauf mit Wasser und hat dann das entstandene Disulfon im Zustande völliger Reinheit vor sich.

0,178 Grm. desselben gaben bei der Elementaranalyse 0,171 Grm. CO_2 und 0,074 Grm. H_2O.

0,271 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda u. Salpeter 0,690 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_2H_4)_2(SO_2)_2$:	Gefunden:
C = 26,1 %	26,2 %
H = 4,3 „	4,6 „
S = 34,8 „	34,9 „

Das Sulfon gleicht durchaus dem von Crafts als Oxydationsprodukt des Schwefeläthylens beschriebenen gleichzusammengesetzten Körper. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löste es sich in sehr concentrirter siedender Salpetersäure, aber nicht gerade reichlich, auf und schied sich beim Erkalten der Lösung fast völlig aus in Gebilden, die dem unbewaffneten Auge als kleine Körnchen erscheinen, unter dem Mikroskope sich als reguläre, Oktaëdern ähnliche, Pyramiden darstellen, welche sehr starke chromatische Polarisation zeigen, also rhombisch oder quadratisch sind.

In wässrigem Kali löst sich, wie schon Crafts beobachtete, das Diäthylendisulfon beim Erwärmen leicht auf; ebenso in Barytwasser. Die Lösung in letzterem hinterlässt ein gummiartiges Salz, welches in Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol völlig gefällt wird. Die hier entstehenden Zersetzungsprodukte des Sulfons wurden noch nicht näher untersucht. Crafts hat, wie gesagt, das Diäthylendisulfon zuerst durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen des entsprechenden Sulfids mit rauchender Salpetersäure in geschlossener Röhre auf 150° erhalten.[1]) Diese Methode ist umständlich und liefert auch wohl kaum eine gute Ausbeute, da muthmasslich dabei ein Theil des gebildeten Sulfons sofort weiter, zu Diäthylendisulfonsäure oxydirt wird. Weit einfacher ist es nach von mir neuerdings gemachten Erfahrungen,

[1]) Crafts hat die Verbindung als mikroskopische Prismen, am Ende mit stumpfen Zuspitzungen beschrieben.

das Diäthylendisulfid mittelst Kaliumpermanganat zu oxydiren, und man erhält dabei eine quantitative Ausbeute. Man verfährt in folgender Weise:

Eine unter Erwärmen bereitete Lösung des Disulfids in Eisessig[1]) wird nach nnd nach mit einer gleichfalls erwärmten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis die Flüssigkeit eben bleibend roth gefärbt erscheint. Dazu waren auf je 2,5 Grm. der Schwefelverbindung etwas mehr als 9 Grm., d. i. die theoretische Menge[2]) des Permanganats erforderlich. Nun verdünnt man die Flüssigkeit, welche das Sulfon neben Manganhyperoxydhydrat und etwas überschüssigem Permanganat enthält, mit Wasser, und leitet dann Schwefeldioxyd so lange ein, bis alles Hyperoxyd in dithionsaures Salz übergeführt ist, die Flüssigkeit nur noch ungelöstes Sulfon enthält. Dieses, ein gelblich-weisses, schweres Pulver, wird gesammelt, gewaschen und getrocknet. Es stellt reines oder nahezu reines Sulfon dar, welches durch Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure mit Leichtigkeit vollends gereinigt werden kann. Hinsichtlich seiner äusseren Eigenschaften fand völlige Uebereinstimmung mit dem aus disulfinsaurem Salze und Bromäthylen erhaltenen Sulfon statt.[3]) Noch einfacher scheint sich das Sulfon durch Oxydation aus dem Aethylenmercaptan in essigsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganats darstellen zu lassen. Das auf diesem Wege erhaltene Sulfon glich äusserlich durchaus dem nach einer der anderen Methoden erhaltenen Körper.[4]) Nähere Mittheilungen über diese Methode und das Produkt derselben behalte ich mir vor.

---

[1]) Heisse Essigsäure löst die Verbindung reichlich auf.

[2]) Unter der Voraussetzung, dass das Permanganat zu Hyperoxyd reducirt wird.

[3]) Die Verbindung war ein krystallinisches Pulver, das bei sehr starker Vergrösserung Krystallflächen zeigte und lebhaft polarisirte. Die Form könnte auf verschobene Pyramiden zurückgeführt werden.

[4]) Im Falle einmal bei unvollständiger Oxydation diesem Produkte, wie auch dem der Oxydation des Diäthylendisulfids, etwas Sulfoxyd beigemengt sein sollte, würde sich dieses leicht durch heisses Wasser entfernen lassen, welches keine Spur von Sulfon löst. Dieses stellte sich unter dem Mikroskope als ein krystallinisches, sehr deutlich polarisirendes Pulver dar.

Schliesslich hat Hr. Casanova auch noch zwei Disulfone dargestellt, welche neben dem der Reihe der Bezolderivate angehörenden Phenylen 2 einwerthige, resp. 1 zweiwerthiges Radikal der Reihe der Fettkörper enthalten. Es sind dieses das **Phenylendiäthylsulfon** und das **Phenylenäthylensulfon.** Als Ausgangsmaterial für diese Verbindungen diente die Benzolmetadisulfonsäure. Das bei 61° schmelzende Chlorid derselben wurde in oben erörterter Weise in Wasser mit Zinkstaub behandelt, das dabei entstehende sulfinsaure Zink durch Kaliumcarbonat in leicht lösliches Kaliumsalz verwandelt und dieses durch Aufnehmen in heissem Alkohol von beigemengtem Chlorkalium u. s. w. befreit. Das aus dieser Lösung sich ergebende Salz wurde zu den Versuchen der Darstellung der Sulfone, als hinreichend rein, verwerthet.

Zur Isolirung der Benzolmetadisulfinsäure wurde eine mit Schwefelsäure übersättigte Lösung des Kaliumsalzes mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess einen kaum gefärbten, Lackmuspapier anfangs stark röthenden, bald aber bleichenden, in Wasser leicht löslichen Syrup, der im gut schliessenden Exsiccator über Schwefelsäure nicht starr wurde und mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Mercaptan entwickelte. Das aus der Säure dargestellte benzolmetadisulfinsaure Kalium bildete eine in Wasser sehr leicht lösliche, im Exsiccator krystallinisch erstarrende Masse.

0,247 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,153 Grm. Ka_2SO_4 = 27,7% Ka. $C_6H_4(SO_2Ka)_2$ verlangt 27,7% Ka.[1])

V. Phenylenmetadiäthyldisulfon: $C_6H_4\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$.

Dieses Sulfon entsteht leicht, wenn man äquivalente Mengen von benzoldisulfinsaurem Kalium und Bromäthyl in geschlossener Röhre in Weingeist auf 100° erhitzt. Es

[1]) Hiernach scheint, entgegen den bezüglichen Angaben von Pauly (a. a. O.), die freie Sulfinsäure recht wohl existenzfähig zu sein.

bildet farblose, glasglänzende, polarisirende Tafeln, die bei 142° schmelzen.

0,188 Grm. der Verbindung gaben bei der Elementaranalyse 0,403 Grm. CO_2 und 0,091 Grm. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,8 %	45,9 %
H = 5,3 „	5,4 „

Abweichend von dem Aethylendiphenylsulfon zeigte das Phenylendiäthylsulfon gegen Kali eine auffallende Beständigkeit. Weder bei tagelangem Kochen mit einer wässrigen Lösung von Aetzkali noch beim Erhitzen mit einer solchen in geschlossener Röhre 18 Stunden auf 130° wurde dasselbe auch nur im Geringsten verändert. Es scheint sich hiernach die Verbindung an die Seite des Phenylenmetadiphenylsulfons zu stellen, welches durch wässrige Kalilauge auch nicht angegriffen, erst beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 160°—170° in geschlossener Röhre unter Austritt eines seiner Phenylsulfonradikale als sulfinsaures Salz aber nicht in Phenylsulfonphenylalkohol, sondern in Diphenylsulfonphenyläther übergeführt wird.[1])

VI. Phenylenäthylendisulfon: $C_6H_4(SO_2)_2C_2H_4$.

Durch Erhitzen von benzolmetadisulfinsaurem Kalium und Bromäthylen unter gewöhnlichem Druck in Alkohol dargestellt. Es bildet, ähnlich dem Diäthylendisulfon, weisse oder gelblich-weisse, sehr winzige Krystalle, die unter dem Mikroskope als polarisirende Flimmerchen erscheinen, in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, sich aber etwas in siedender concentrirter Salpetersäure auflösen. Das aus dieser ausgeschiedene Sulfon stellt sich dem bewaffneten Auge als lebhaft polarisirende, unregelmässig gestaltete Körnchen dar.

---

[1]) R. Otto u. A. Rössing: Verhalten des Phenylenmetadiphenylsulfons gegen Kali; Bildung des Diphenylsulfonphenyläthers. Ber. 20, 185.

0,142 Grm. der Verbindung gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,285 Grm. $BaSO_4$ = 27,5 % S.

0,2685 Grm. des Sulfons von einer anderen Bereitung gaben 0,533 Grm. $BaSO_4$ = 27,3 % S. Berechnet für $C_6H_4(SO_2)_2C_2H_4$: S = 27,6 %.

In Kalilauge, ja schon in Barytwasser löst sich das Sulfon beim Erwärmen leicht auf, ähnlich dem Diäthylendisulfon: das nähere Studium der hier stattfindenden Reactionen erscheint des Interesses wegen, das sich daran knüpft, angezeigt; ich behalte mir dasselbe vor und beabsichtige bei dieser Gelegenheit auch das Disulfon mit 2 Phenylenradikalen, dessen Synthese ich bereits in Angriff genommen habe, auf sein Verhalten gegen Basen zu untersuchen.

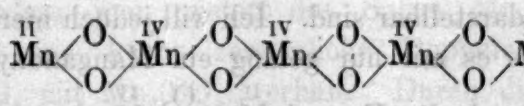
Beiträge zur Chemie des Mangans;

von

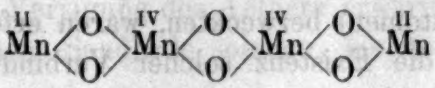
Br. Franke.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

In meiner letzten Abhandlung[1]) über Manganverbindungen berichtete ich über ein Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxyds mit Kaliumsulfat und über ein Manganoxyd, welches diesem Salze zu Grunde liegt. Die Zusammensetzung dieses Manganoxyds kann durch folgende Structurformel ausgedrückt werden:

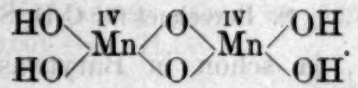


Dieses Manganoxyd lässt sich dualistisch auffassen als manganigsaures Manganoxydul ($3MnO_2.2MnO$). Das nächst niedrige Manganoxyd, dessen Constitution der Formel:

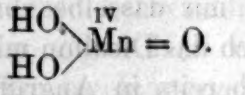


[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 168.

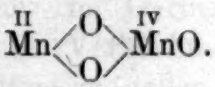
entspricht, leitet sich von einer manganigen Säure ab, die nachstehende Structur besitzt:



Ferner kann man sich eine manganige Säure vorstellen, die sich durch nachstehendes Structur-Schema versinnlichen lässt:

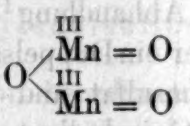


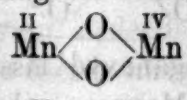
Das von dieser Säure abgeleite Manganoxydulsalz hat folgende Constitution:



Die beiden Manganoxyde Mn_2O_3 und Mn_4O_6 sind dann polymere Verbindungen.

Man kann sich ferner ein Manganoxyd vorstellen, welches die procentische Zusammensetzung mit diesen beiden Manganoxyden gemein hat, dessen Constitution jedoch durch die nachstehende Formel ausgedrückt wird:



Es liegt demnach die Wahrscheinlichkeit vor, dass diese drei Manganoxyde von gleicher procentischer Zusammensetzung auch darstellbar sind. Ich will jedoch hierbei gleich erwähnen, dass es mir nur gelang ein Manganoxyd, dessen Constitution durch die Formel  ausgedrückt wird, darzustellen. Alle meine Versuche, welche die Darstellung der Mangansesquiverbindungen (mit zwei dreiwerthigen Manganatomen) bezweckten, waren erfolglos, so dass ich überhaupt die Existenz solcher Verbindungen für unwahrscheinlich halte.

Ueber ein Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxyds mit Schwefelsäure $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$.

Man trägt in 100 Ccm. conc. Schwefelsäure, die sich in einem Kolben befindet, ca. 8 Grm. $KMnO_4$ ein und erwärmt sodann unter Umschwenken. Die kleinen Mengen Manganheptoxydes, die sich während des Erwärmens der grünen Flüssigkeit bilden, lösen sich beim Umschwenken leicht in der conc. heissen Schwefelsäure. Sobald dieselbe eine Temperatur von 70° erlangt hat, beginnt sich die Lösung des Oxysulfats unter stetiger Sauerstoffentwicklung zu zersetzen. Man mässigt hierauf das Erwärmen und trägt Sorge dafür, dass die Temperatur der Schwefelsäure nicht über 100° steigt. Es scheidet sich nach kurzer Zeit ein rothbraunes, krystallinisches Salz aus. Nachdem sich auf diese Weise der grösste Theil des Oxysulfats zersetzt hat, lässt man die Flüssigkeit erkalten. Man giesst hierauf die grün gefärbte Schwefelsäure von dem Krystallbrei ab und sucht letzteren durch Absaugen möglichst vollständig von anhängender Schwefelsäure zu befreien. Man trägt sodann kleinere Mengen des Salzes in absoluten Alkohol ein und befreit durch wiederholtes Waschen mit Alkohol das Salz vollständig von den letzten Resten anhängender Schwefelsäure. Hierbei ist noch zu erwähnen, dass man nicht zu viel des Salzes in wenig Alkohol auf einmal eintragen darf, da auf diese Weise eine Erwärmung des Alkohols die Bildung von Aetherschwefelsäure herbeiführt, die sich mit dem schwefelsauren Manganoxyde vereinigt, sodass man anstatt des Salzes $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$ eine leicht zersetzliche Doppelverbindung von $C_2H_5HSO_4$ mit $Mn_2(SO_4)_3$ erhält. Durch die angewendete Vorsicht tritt keine Bildung von Aethylschwefelsäure ein. Das so erhaltene rothbraune Salz wird durch wiederholtes Waschen mit Aether möglichst vollständig von Alkohol befreit. Behufs Verjagung des Aethers erwärmt man das Salz gelinde in einem Sandbade solange, bis es vollständig geruchlos wird.

Auf diese Weise erhält man ein schön dunkelrothbraunes

krystallinisches Salz. Bei stärkerem Erwärmen verliert das Salz H_2SO_4 und H_2O und verwandelt sich dabei in grünes „schwefelsaures Manganoxyd", welches unten ausführlicher besprochen wird.

Das Salz besitzt die procentische Zusammensetzung, welche durch die Formel $Mn_2O_3 . 4SO_3 . 5H_2O$ ausgedrückt wird. Setzt man zu dem Salz wenig Wasser, so zerfällt es in schwefelsaures Manganoxydul, Schwefelsäure und in manganoxydulhaltiges Mangandioxydhydrat. Das Gewichtsverhältniss des Mangans, das im gelösten Manganvitriol enthalten ist zu dem Mangan, welches sich im ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat findet, ist nahe 1 : 1. Die Zersetzung des Salzes lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O(+ xH_2O) = MnSO_4 + 3H_2SO_4 + MnO_2 \text{ (hydrat)} + xH_2O.$$

Dieser Zerfall des Doppelsalzes beim Zusatz von Wasser deutet bestimmt darauf hin, dass die beiden Manganatome, welche in diesem schwefelsauren Manganoxyd enthalten sind, verschiedenwerthig sind. Man kann sich diesen Zersetzungsprocess derartig denken, dass zuerst beim Zusatz von Wasser das Salz in Manganoxydhydrat und freie Schwefelsäure zersetzt wird, was nachstehende Gleichung versinnlicht:

$$\overset{II}{Mn}\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\overset{IV}{Mn}SO_4 . H_2SO_4 + 4H_2O = \overset{II}{Mn}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\overset{IV}{Mn}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 4H_2SO_4.$$

Dieses Manganoxydhydrat muss als saures manganigsaures Manganoxydul aufgefasst werden. Diese Verbindung wird weiter von der freien anwesenden Schwefelsäure in $MnSO_4$ und manganige Säure zersetzt, gemäss folgender Gleichung:

$$\overset{II}{Mn}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\overset{IV}{Mn}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2SO_4 = MnSO_4 + \overset{IV}{Mn}(OH)_4 = MnSO_4 + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\overset{IV}{Mn}O + H_2O.$$

Die manganige Säure: $\overset{IV}{Mn}(OH)_4$ scheint freilich nicht beständig zu sein, denn man erhält bei der Zersetzung dieses Manganoxydhydrats stets eine manganige Säure, welche die Zusammensetzung H_2MnO_3 besitzt. Wir kennen jedoch von erstgenannter manganiger Säure das normale Manganoxydul-

salz im Manganoxyduloxyd, was, wie schon längst bewiesen worden ist, beim Behandeln mit verdünnten Säuren in 2 Mol. Manganoxydulsalz und 1 Mol. Mangandioxyhydrat zerlegt wird. Das Manganoxyduloxyd besitzt demnach wahrscheinlich folgende Constitution:

Auf diese Weise kann man sich die Zersetzung des schwefelsauren Manganoxydes, welches in obigem Doppelsalze enthalten ist, leicht erklären. Dass der Zerfall auch wirklich in dieser Weise verläuft, wird durch folgenden Versuch bewiesen:

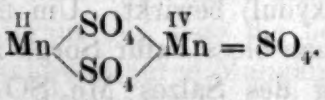
Die freie Schwefelsäure ist derjenige Factor, der die Zersetzung des gebildeten Manganoxydhydrats (saures manganigsaures Manganoxydul) bewirkt. Um nun dies letztere zu erhalten, braucht man bloss dafür Sorge zu tragen, dass die bei der Zersetzung des Salzes $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$ durch Wasser entstehende freie Schwefelsäure sofort beseitigt wird. Dies kann leicht in der Weise geschehen, dass man das Salz in kleinen Portionen nach und nach unter stetigem Umrühren in eine verdünnte Sodalösung einträgt, wobei sich schnell ein krystallinischer Körper abscheidet, den man möglichst bald durch Filtriren von der Sodalösung trennt. Der erhaltene braune, krystallinische Körper wird gut mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das dem Niederschlag noch anhaftende Wasser wird durch wiederholtes Waschen mit Alkohol beseitigt, der dann wiederum durch Waschen mit Aether verdrängt wird. Der dem erhaltenen braunen, krystallinischem Körper noch anhaftende Aether wird durch Trocknen bei 100° im Luftbade vollständig verjagt.

Man erhält auf diese Weise einen braunen, krystallinischen Körper, dessen einzelne Krystalle, unter der Lupe betrachtet, halbmetallglänzende, stahlgraue Flächen besitzen. Bei stärkerem Erhitzen verliert der erhaltene Körper 1 Mol. H_2O und geht dabei in schwarzes Manganoxyd über, was,

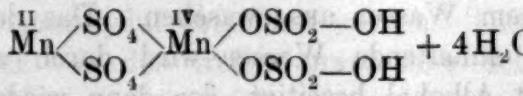
wie der Körper selbst, durch verdünnte Säure in 1 Mol. Manganoxydulsalz und 1 Mol. Mangandioxydhydrat zerfällt.

Auf diese Weise wurde also bewiesen, dass in dem rothbraunen Doppelsalz ein schwefelsaures Manganoxyd enthalten ist, welches beim Behandeln mit Wasser zuerst in Manganoxydhydrat und freie Schwefelsäure zerfällt, welche letztere das entstandene Manganoxydhydrat in Mangandioxydhydrat (manganige Säure) und Manganvitriol zersetzt. Dass sich immer ein Theil des zuerst gebildeten Manganoxydhydrats dieser Zersetzung durch die freie Säure entzieht, ist natürlich; dadurch wird das sich abscheidende Mangandioxydhydrat oxydulhaltig.

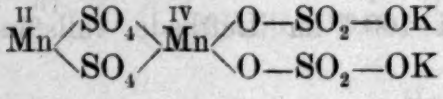
Auf diese Weise wurde bewiesen, dass das schwefelsaure Manganoxyd, welches im rothbraunen Doppelsalze enthalten ist, durch nachstehendes Structurschema zu versinnlichen ist:



Es fragt sich nun: ist das eine Atom Schwefelsäure, welches mit dem schwefelsauren Manganoxyd jenes rothbraune Salz bildet, gebunden oder spielt es dieselbe Rolle in dieser Verbindung wie das Krystallwasser? Man fühlt sich versucht, sich für das erstere zu entscheiden und dem Doppelsalze die Constitution zu geben, wie sie durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Die Verbindung wäre dann die Manganalaunsäure, deren Kalisalz:



Das Manganoxydhydrat (saures manganigsaures Manganoxydul), welches in der Natur als Manganit vorkommt, wird später ausführlicher noch besprochen werden.

Analysen des Salzes:

I. 1,4625 Grm. Substanz lieferten 0,385 Grm. Mn_3O_4, entspre-

chend 0,3984 Grm. Mn_2O_3; ferner lieferte die Substanz 2,401 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,8244 Grm. SO_3.

II. 1,0515 Grm. Substanz lieferten 0,281 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,293 Grm. Mn_2O_3; ferner lieferte die Substanz 1,739 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,59717 Grm. SO_3.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$Mn_2O_3 = 27{,}82$	27,24	27,86
$SO_3 = 56{,}34$	56,37	56,79
$H_2O = 15{,}84$	16,19	15,35
100,00	100,00	100,00

Es kommt demnach dem Salze die Formel:

$$Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$$ zu.

Schwefelsaures Manganoxyd $Mn_2(SO_4)_3$ = manganschwefelsaures Manganoxydul.

Man verfährt behufs Darstellung dieses Salzes wie folgt: 8 Grm. $KMnO_4$ werden in 100 Ccm. conc. Schwefelsäure eingetragen, und selbige wird dann unter stetigem Umschwenken erwärmt. Nachdem die Schwefelsäure eine Temperatur von 70° erlangt hat, setzt man das Erwärmen derselben fort, wobei man bemerkt, dass die grüne Farbe der Schwefelsäure unter lebhafter Sauerstoffentwicklung bald in eine violette übergeht. Es scheidet sich anfangs das erwähnte rothbraune Salz ab, welches aber durch das starke Erhitzen der Schwefelsäure sich in ein grünes, krystallinisches Salz verwandelt. Sobald sich dieses grüne Salz gebildet hat, lässt man erkalten und giesst sodann die violette Lösung von dem Krystallbrei möglichst vollständig ab. Durch Absaugen wird der grösste Theil der dem Salze anhaftenden Schwefelsäure entfernt, worauf dann das grüne Salz in eine Porzellanschale, die in einem erwärmten Sandbade steht, gebracht wird. Unter stetigem Umrühren des Salzes verdampft man die letzten Reste der freien Schwefelsäure. Man erhält auf diese Weise ein schön dunkelgrünes, krystallinisches Salz vollständig rein. Setzt man zu diesem grünen Salze Wasser, so zerfällt es in manganoxydulhaltige manganige Säure, Manganvitriol und freie Schwefelsäure. Das

Gewichtsverhältniss des Mangans, welches in der ausgeschiedenen manganigen Säure enthalten ist, zum Mangan im gelösten Manganvitriol ist nahezu wie 1 : 1. Wie die Analyse zeigt, kommt dem Salze folgende Formel zu: $Mn_2(SO_4)_3$. Die Zersetzung dieser Verbindung durch Wasser deutet darauf hin, dass die beiden Manganatome, die in derselben enthalten sind, verschiedenwerthig fungiren. Die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser muss daher genau in der Weise verlaufen, wie sie schon bei der Zersetzung des rothbraunen Doppelsalzes des Manganoxydes und H_2SO_4 ausführlicher besprochen worden ist. Diese beiden Processe, die bei der Zersetzung des schwefelsauren Manganoxydes stattfinden, werden durch folgende Gleichungen versinnlicht:

I. $$Mn^{II}\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}Mn^{IV}SO_4 + 4H_2O = Mn^{II}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Mn^{IV}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 4H_2SO_4.$$

II. $$Mn^{II}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Mn^{IV}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Mn=O.$$

Dass diese Processe in der That nach den angeführten Gleichungen verlaufen, findet wieder seine Bestätigung darin, dass durch Eintragen des schwefelsauren Manganoxyds in verdünnte Sodalösung die Ausscheidung von krystallinischem Manganoxydhydrat erfolgt, dessen Constitution, wie schon bewiesen, durch nachstehende Formel ausgedrückt wird:

$$Mn^{II}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Mn^{IV}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

Hiernach ist kaum zweifelhaft, dass jenem schwefelsauren Manganoxyde die Constitution: $Mn^{II}\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}Mn^{IV}SO_4$ zukommt.

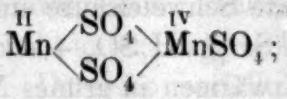
Man kann die Verbindung auch auffassen als manganschwefelsaures Manganoxydul und zwar ableiten von einer Manganschwefelsäure, welche die Zusammensetzung:

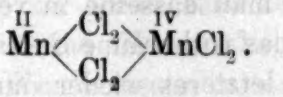
$$\begin{matrix}HO-SO_2-O\\HO-SO_2-O\end{matrix}Mn^{IV}SO_4 \text{ besitzt.}$$

Die Manganchlorwasserstoffsäure, die ich bereits früher

dargestellt und beschrieben habe, muss eine ähnliche Constitution wie diese Manganschwefelsäure besitzen.[1])

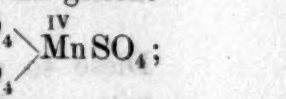
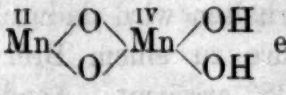
Die Manganoxydulsalze der Manganchlorwasserstoff- und Manganschwefelsäure erhalten dann die Formeln:



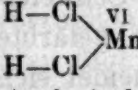


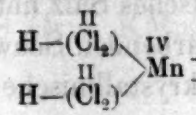
Diese beiden Salze verhalten sich in allen ihren Reactionen vollständig gleich. Sie bilden mit sehr wenig Wasser eine rothe Lösung, mit mehr Wasser zerfallen sie in manganige Säure, die betreffenden Manganoxydulsalze und freie Säure; der Beweis hierfür ist ausführlich erbracht worden.

In der Manganchlorwasserstoffsäure sind demnach, wie leicht zu erkennen, 2 Doppelatome Chlor enthalten, die sich wie ein zweiwerthiges Element oder Radikal verhalten. Ich komme auf diese Auffassung bei einer anderen Gelegenheit zurück.

An die Manganschwefel- und die Manganchlorwasserstoffsäure reihen sich noch die manganige Säure und die Manganfluorwasserstoffsäure, deren Manganoxydulsalz durch Berzelius entdeckt worden ist. O. T. Christensen hat dieses Salz neuerdings untersucht. Dieses Mangansesquifluorid, wie es derselbe bezeichnet, hat unzweifelhaft die gleiche Constitution wie das von mir dargestellte  ; denn es zerfällt, wie Christensen angiebt, beim Zusatz von H_2O in sich ausscheidende höhere (?) Manganoxyde, welche sich jedenfalls als ein Gemisch von manganiger Säure und noch unzersetztes  erweisen werden.

---

[1]) Ich hatte ihr in einer früheren Abhandlung (Dies. Journ. [2] 36, 38) über Manganverbindungen die Constitution, welche die Formel  ausdrückt, ertheilt. Diese Formel muss aber nach Analogie der Manganschwefelsäure in die folgende umgeändert werden:



Das schwefelsaure Manganoxyd zerfällt beim Erhitzen in $MnSO_4$, SO_3 und Sauerstoff. Trägt man es in kalte conc. Schwefelsäure ein, so bleibt es unverändert, löst sich jedoch beim Erwärmen in derselben mit violetter Farbe. Trägt man dasselbe in verdünnte Schwefelsäure ein, so geht es in das rothbraune Salz: $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$ über, welch' letzteres wieder durch Erwärmen in grünes $Mn_2(SO_4)_3$ zurückgeführt wird.

Das grüne Salz zieht an der Luft schnell Wasser an und zerfliesst dabei mit rother Farbe, welche dann durch weitere Aufnahme von Wasser in eine braune übergeht, bis sich dann manganige Säure ausscheidet. Es bildet zuerst wahrscheinlich rothes Manganoxysulfat, gemäss folgenden Gleichungen:

$$\overset{II}{Mn}\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\overset{IV}{>}MnSO_4 + 2H_2O = \overset{II}{Mn}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\overset{IV}{>}MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

$$= H_2O + H_2SO_4 + MnSO_4 + O{=}\overset{IV}{Mn}{=}SO_4 .$$

Dieses rothe Oxysulfat nimmt nun leicht H_2O auf und verwandelt sich dabei in ein braunes basisches Salz, entsprechend der nachstehenden Gleichung:

$$O\overset{IV}{Mn}{=}SO_4 + H_2O = \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\overset{IV}{>}MnSO_4 .$$

Diese so entstehende Verbindung wird durch weiteren Zutritt von Wasser in manganige Säure und freie Schwefelsäure zersetzt.

Ein grünes, schwefelsaures Manganoxyd ist bereits bekannt, welches erhalten wird dadurch, dass man MnO_2 mit conc. Schwefelsäure zu einem Brei anrührt und denselben allmählich auf 138° erwärmt. Aendert man die Darstellung dieses Salzes dahin ab, dass man 10 Grm. künstlich bereitetes, fein gepulvertes MnO_2 in 100 Ccm. conc. Schwefelsäure einträgt und sodann die chocoladenbraun gefärbte Schwefelsäure allmählich auf 100° erwärmt, so scheidet sich ein rothbraunes, krystallinisches Salz unter Sauerstoffentwicklung aus der sich violett färbenden Schwefelsäure ab. Dieses so erhaltene rothbraune, krystallinische Salz wurde, wie das

schon früher beschriebene rothbraune Doppelsalz, von der anhaftenden Schwefelsäure befreit und getrocknet. Dasselbe zeigte sich bei der Untersuchung vollständig identisch mit dem vorher beschriebenen Doppelsalz $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$, das beim Erhitzen in das grüne schwefelsaure Manganoxyd unter Schwefelsäure- und Wasserabspaltung übergeht. Dasselbe zerfällt bei Wasserzusatz in manganoxydulhaltige manganige Säure, Manganvitriol und freie Schwefelsäure.

Carius[1]), der das Salz nach Angaben von Graham dargestellt hat, giebt an, dass das grüne schwefelsaure Manganoxyd bei wenig Wasserzusatz in amorphes Manganoxydhydrat und freie Schwefelsäure zerfällt. Diese Angabe steht mit meinen Beobachtungen durchaus in Widerspruch, denn nach meinen Beobachtungen zerfällt das Salz beim Zusatz von H_2O in der schon oft erörterten Weise.

Analysen des Salzes:

I. 1,3675 Grm. Substanz lieferten 0,528 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,5466 Grm. Mn_2O_3; ferner lieferte die Substanz 2,410 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,8276 Grm. SO_3.

II. 0,5470 Grm. Substanz lieferten 0,207 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,214 Grm. Mn_2O_3; ferner lieferte die Substanz 0,964 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,331 Grm. SO_3.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II.
$Mn_2O_3 = 39,70$	39,96	39,12
$SO_3 = 60,30$	60,51	60,49
100,00	100,47	99,41

Ueber ein Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxyds mit Kaliumsulfat. $Mn_2(SO_4)_3 . K_2SO_4$.

Die schwach grüngefärbte conc. H_2SO_4, aus welcher sich jenes Doppelsalz $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$ ausgeschieden hat, eignet sich, da sie viel Kaliumbisulfat enthält, vorzüglich zur Darstellung des Doppelsalzes: $Mn(SO_4)_3 . K_2SO_4$. Man fügt zu dieser grünen Lösung ein wenig Wasser, wobei ihre grüne Farbe in Braun übergeht. Man trägt nun in diese Lösung noch 8 Grm. $KMnO_4$ ein. Es scheiden sich

[1]) Ann. Chem. 98, 53.

beim Erwärmen grössere Mengen von Mn_2O_7 ab, die man durch Umschwenken wieder in Lösung zu bringen sucht; ausserdem entweichen noch MnO_3 und MnO_4 gasförmig. Wegen der Abscheidung grösserer Mengen von Manganheptoxyd muss das Erwärmen mit Vorsicht stattfinden, denn letzteres zersetzt sich plötzlich unter Verpuffung in MnO_2, welches in feinen Flocken umherfliegt. Diese Verpuffung ist von starker Feuererscheinung begleitet. Es wird das Erhitzen der schwefelsauren Lösung allmählich fortgesetzt, worauf sich dann unter Sauerstoffentwicklung ein rothbraunes, krystallinisches Salz ausscheidet. Man lässt nun erkalten und giesst dann die Schwefelsäure von dem Krystallbrei ab, von dem man noch den grössten Theil der anhängenden Schwefelsäure durch Absaugen trennt. Von den letzten Spuren der anhaftenden Schwefelsäure befreit man das Salz durch Waschen mit absolutem Alkohol, der dann durch Aether verdrängt wird, von welchem es wiederum durch schwaches Erwärmen befreit wird.

Auf diese Weise erhält man ein schön rothbraunes, krystallinisches Salz, welches sich in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen mit violetter Farbe löst. In mässig conc. Schwefelsäure löst es sich mit rother und in verdünnter mit brauner Farbe, aus welcher sich dann manganige Säure abscheidet. Beim Erhitzen zerfällt dieses Salz in $MnSO_4$, SO_3 und O. An feuchter Luft zieht es leicht Wasser an und zerfliesst mit rother Farbe. Setzt man zu dem Salz wenig Wasser, so zersetzt es sich unter Abscheidung manganiger Säure, während sich in der Lösung Manganvitriol und freie Schwefelsäure befindet. Das Gewichtsverhältniss des Mangans, welches im ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat enthalten ist, zum Mangan im gelösten Manganvitriol ist nahezu 1 : 1; ferner scheidet sich, wenn man dieses Salz in Sodalösung einträgt, krystallinisches Manganoxydhydrat aus. Diese letzten beiden angeführten Thatsachen beweisen, dass in dem vorliegenden Doppelsalz jenes manganschwefelsaure Manganoxydul enthalten ist, dessen Constitution durch die Formel $\overset{II}{Mn}\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\overset{VI}{Mn}SO_4$ ausgedrückt wird.

Analysen des Salzes.

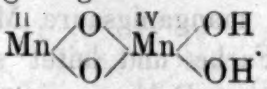
I. 0,635 Grm. Substanz lieferten 0,168 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1736 Grm. Mn_2O_3; ferner lieferte die Substanz 1,031 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,354 Grm. SO_3; ferner lieferte die angewendete Substanz 0,5404 Grm. K_2PtCl_6, entsprechend 0,104 Grm. K_2O.

II. 0,985 Grm. Substanz lieferten 0,261 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,2728 Grm. oder 27,64 % Mn_2O_3; ferner lieferte die Substanz 1,590 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,546 Grm. oder 55,43 % SO_3.

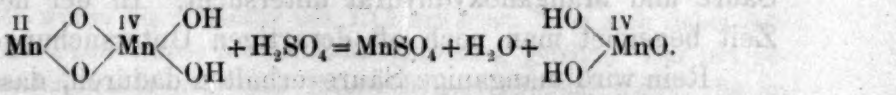
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$Mn_2O_3 = 27,79$	27,34	27,64
$SO_3 = 55,94$	55,71	55,43
$K_2O = 16,26$	16,37	—
100,00	99,41	—

Er kommt demnach diesem Salze die Formel $Mn_2(SO_4)_3 . K_2SO_4$ zu.

Krystallisirtes Manganoxydhydrat.
(Saures manganigsaures Manganoxydul)

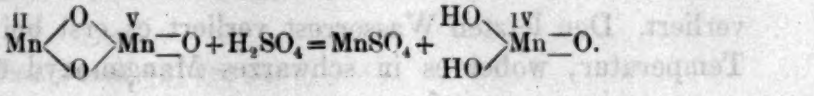


Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eines der angeführten Doppelsalze in Sodalösung einträgt. Es scheidet sich hierbei als Krystallpulver aus. Die Krystalle besitzen Metallglanz und eine stahlgraue Farbe. In dichten Massen erscheint das Manganoxydhydrat braun. Mit verdünnten Säuren behandelt, zerfällt es in Manganoxydulsalz und manganige Säure, gemäss folgender Gleichung:



Diese Reaction stellt es ausser Zweifel, dass das sogenannte Manganoxydhydrat die durch die obige Formel versinnlichte Constitution besitzt.

Es verliert bei 120° kein Wasser, welches es erst bei höherer Temperatur abgiebt, wobei es in schwarzes Manganoxyd übergeht, welches ebenfalls beim Behandeln mit verdünnten Säuren in das betreffende Manganoxydulsalz und freie manganige Säure zersetzt wird, was durch nachstehende Gleichung versinnlicht wird:



Manganige Säure (Mangandioxydhydrat)

$$HO \diagdown \overset{IV}{Mn} = O.$$
$$HO \diagup$$

Setzt man zu den beschriebenen Doppelsalzen oder zu schwefelsaurem Manganoxyd wenig Wasser, so fällt ein zimmtbrauner Niederschlag aus, der, wie schon angeführt, Mangandioxydhydrat ist. Dasselbe ist stets manganoxydulhaltig, was seinen Grund darin hat, dass das zuerst sich bildende Manganoxydhydrat nicht vollständig durch die freie Schwefelsäure in manganige Säure und Manganvitriol zersetzt wird. Kochen darf man diese ausgeschiedene manganige Säure nicht, da sie dabei Sauerstoff verliert und in manganigsaures Manganoxydul übergeht. Das auf diese Weise sich bildende manganigsaure Manganoxydul besitzt eine braunschwarze Farbe und leitet sich von den später eingehender besprochenen Polymangansäuren ab. Durch die letzt angeführten Thatsachen wird auch der Grund erkannt, weshalb die verschiedenen Forscher bei der Untersuchung des Mangandioxydhydrats über die Zusammensetzung dieser Verbindung verschiedene Resultate erhalten haben. Diese Forscher haben, je nach Art der Darstellung des Mangandioxydhydrats, stets Gemische von manganiger, polymanganiger Säure und Manganoxydhydrat untersucht. In der neuesten Zeit begegnet man noch oft derartigen Untersuchungen.

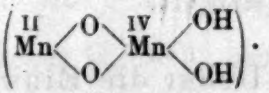
Rein wird manganige Säure erhalten dadurch, dass man die erwähnten Doppelsalze oder das schwefelsaure Manganoxyd in verdünnte Schwefelsäure einträgt, in welcher sich dieselben zuerst mit brauner Farbe lösen. Aus dieser so erhaltenen braunen Flüssigkeit scheidet sich bald ein zimmtbrauner Niederschlag aus, der reine manganige Säure ist. Diese wird möglichst schnell filtrirt und gut mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, der dann durch Erwärmen verjagt wird. Man erhält auf diese Weise ein braunes Pulver, dass bei stärkerem Erwärmen Wasser und Sauerstoff verliert. Den letzten Wasserrest verliert es erst bei höherer Temperatur, wobei es in schwarzes Manganoxyd übergeht.

Wie durch die Analyse bewiesen wird, kommt der manganigen Säure die Formel $H_2\overset{IV}{M}nO_3$ zu.

Ausser der manganigen Säure kennen wir noch polymanganige Säuren. Eine solche: $3MnO_2 . 2H_2O$, habe ich bereits in meiner letzten Abhandlung über Manganverbindungen beschrieben.

Stingl und Morawski[1]) haben ein saures Salz einer polymanganigen Säure durch Reduction von $KMnO_4$ in neutraler Lösung mittelst organischer Substanzen dargestellt. Auf diese Weise erhielten diese Forscher einen Niederschlag, der die constante Zusammensetzung $8MnO_2$, $3H_2O$, K_2O zeigte. Diese Verbindung ist jedenfalls ein saures Salz einer polymanganigen Säure, dessen Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

Ausserdem kennen wir noch verschiedene Salze der polymanganigen Säuren, deren Constitution sich aus dem Vorhergesagten leicht ableiten lässt.

Analysen des Manganoxydhydrats  .

Es wurde die Substanz mit HCl erwärmt. Das sich dabei entwickelnde Chlor wurde in eine Jodkaliumlösung geleitet. Das frei gemachte Jod wurde mit einer Natriumhyposulfitlösung titrirt, die im Liter 16,33 Grm. $Na_2S_2O_3$ enthielt. Das Mangan wurde als Mn_3O_4 bestimmt.

I. 0,213 Grm. Substanz wurden angewendet. Zur Titrirung wurden verbraucht 24,2 Ccm. Natriumhyposulfitlösung, entsprechend 0,02001 Grm. oder 9,39 % wirksamem Sauerstoff.

II. 0,1075 Grm. Substanz wurden angewendet. Zur Titrirung wurden verbraucht 12,1 Ccm. Natriumhyposulfitlösung, entsprechend 0,010005 Grm. oder 9,30 % wirksamem Sauerstoff.

III. 0,185 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0,160 Grm. Mn_3O_4, entsprend 0,1489 Grm. oder 80,49 % MnO.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 78.

Gefunden:	Berechnet:		
	I.	II.	III.
$2MnO = 80,68$	—	—	80,49
$1O = 9,09$	9,39	9,30	—
$1H_2O = 10,23$	—	—	—
100,00			

Es kommt demnach dem Manganoxydhydrat die Formel $Mn_2O_3 . H_2O$ zu.

Analysen der manganigen Säure.

Die Analysen der manganigen Säure wurden in gleicher Weise vorgenommen wie die des Manganoxydhydrats.

I. 0,147 Grm. der angewendeten Substanz lieferten beim Glühen 0,105 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,0977 Grm. oder 66,43 % MnO.

II. 0,341 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0,250 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,2325 Grm. oder 68,18 % MnO.

III. 0,148 Grm. Substanz wurden angewendet. Zur Titration wurden verbraucht 27,3 Ccm. Natriumhyposulfitlösung, entsprechend 0,02249 Grm. oder 15,19 % wirksamem Sauerstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
$MnO = 67,66$	66,43	68,18	—
$O = 15,25$	—	—	15,19
$H_2O = 17,09$	—	—	—
100,00			

Es kommt demnach dem Mangandioxydhydrat die Formel H_2MnO_3 zu.

Ueber die Einwirkung von conc. Salzsäure auf Mangandioxyd.

Trägt man MnO_2 in conc. HCl ein, so bilden sich braune Flüssigkeiten, die beim Stehen langsam, rascher beim Erwärmen Chlor entwickeln, wobei sie sich schmutzig grün färben. Die Processe, die sich dabei vollziehen, lassen sich durch die folgenden Gleichungen versinnlichen:

1. $$O{=}\overset{IV}{Mn}{=}O + 6\,HCl = \begin{matrix} H-(\overset{II}{Cl_2}) \\ H-(\overset{II}{Cl_2}) \end{matrix}\!\!\rangle\, \overset{IV}{MnCl_2} + 2\,H_2O.$$

2. $$\begin{matrix} H-(Cl_2) \\ H-(Cl_2) \end{matrix}\!\!\rangle\, \overset{IV}{MnCl_2} = Cl_2 + MnCl_2 + 2\,HCl.$$

Es bildet sich zuerst Manganchlorwasserstoffsäure, die sich in $MnCl_2$, Chlor und HCl zersetzt. Ist nun aber auf diese

Weise genügend $MnCl_2$ gebildet worden, so verbindet sich dasselbe mit der entstehenden H_2MnCl_6 gemäss folgender Gleichung:

3. $$MnCl_2 + \begin{matrix} H-(Cl_2) \\ H-(Cl_2) \end{matrix}\!\!>\!^{IV}MnCl_2 = {}^{II}Mn\!<\!\begin{matrix} Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\!\!>\!^{IV}MnCl_2 + 2\,HCl.$$

Das manganchlorwasserstoffsaure Manganoxydul wird durch Wasser in Manganoxydhydrat und HCl zerlegt, was sich durch folgende Gleichung versinnlichen lässt:

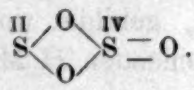
4. $$^{II}Mn\!<\!\begin{matrix} Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\!\!>\!^{IV}MnCl_2 + 4\,H_2O = {}^{II}Mn\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!^{IV}Mn\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 6\,HCl.$$

Dieses so gebildete Manganoxydhydrat wird durch die freie HCl in $MnCl_2$ und Mangandioxydhydrat zerlegt, welches sich dann mit HCl vereinigt und jene braune Lösungen bildet.

Diese Erklärungen harmoniren vollständig mit der von Berthelot aufgefundenen Thatsache, dass, wenn man in ein Gemisch von wechselnden Mengen $MnCl_2$ und HCl MnO_2 löst, das MnO_2 in den durch Wasser erzeugten Niederschlägen genau proportional mit dem zugesetzten $MnCl_2$ zunimmt, bis auf 1 Atom MnO_2 1 Atom $MnCl_2$ angewendet ist; denn dann zersetzt sich die entstehende $H_2{}^{IV}MnCl_6$ nicht, sondern verbindet sich nach Gleichung 3 zu $Mn\!<\!\begin{matrix} Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\!\!>\!MnCl_2$, das durch H_2O und HCl in manganige Säure zersetzt wird, welche sich in HCl mit brauner Farbe löst, woraus sie dann durch H_2O wieder gefällt werden kann.

Durch die obigen Versuche ist bewiesen worden, dass in dem Manganoxyd und den analog constituirten Verbindungen keine Sesquiverbindungen vorliegen.

Hier drängt sich die Vermuthung auf, dass die Sesquiverbindungen, welche das Eisen und Chrom, sowie der Schwefel bilden, die analoge Constitution wie das Manganoxyd besitzen. Die Zusammensetzung des Schwefelsesquioxydes würde durch folgendes Structurschema versinnlicht werden:



Die dem Manganoxydhydrat entsprechende Schwefelverbindung erhält dann folgende Constitutionsformel:

Diese Verbindung ist vielleicht identisch mit der schon längst bekannten hydroschwefligen Säure.

Ich habe die Absicht, durch Experimental-Untersuchungen die Constitution der sogenannten Sesquiverbindungen klar zu legen.

Leipzig, im November 1887.

Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper;

von

W. Hentschel.

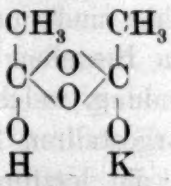
IV. Abhandlung.[1])

Bei dem derzeitigen Stande unseres Wissens erscheint die Frage berechtigt, ob man es in dem Verdampfungsvorgang einerseits, in dem Verflüssigungsvorgang andererseits mit blos physikalischen Aenderungen der Materie zu thun hat, oder ob diesen Vorgängen nicht gleichzeitig intermolekulare — chemische Veränderungen zu Grunde liegen.

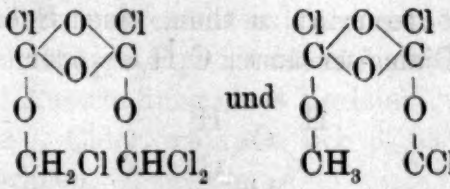
Durch die Darstellung eines Aether-Abkömmlings der Ameisensäure, welcher sich im Dampfzustand als ein Gemenge zweier gechlorter Ameisensäureäther, im flüssigen Zustand aber zweifellos als gechlorter Diameisensäureäther erweist, gewinnt die in zweiter Linie angeführte Meinung für die Ameisensäure eine neue Bedeutung. Es ist hierbei

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **36**, 99, 209 u. 305.

an die Thatsache zu erinnern, dass die Ameisensäure sowohl als auch die Essigsäure zu denjenigen Substanzen gehören, deren Dampfdichten auffällig gross gefunden werden, wenn man sie bei Wärmegraden nimmt, welche die Siedepunkte dieser Substanzen nicht allzu sehr überragen. Es folgt daraus, dass die Ameisensäure, wie auch die Essigsäure selbst im Dampfzustand theilweise noch grössere Moleküle besitzen, als ihnen durch die gewöhnlichen stöchiometrischen Formeln zugeschrieben wird. Für die Nothwendigkeit der Verdoppelung des flüssigen Essigsäuremoleküls spricht deutlich genug das Bestehen des sauren Kaliumsalzes, für welches nur auf Grund dieser Verdoppelung eine strukturchemische Auffassung zu gewinnen ist; man gelangt für das saure essigsaure Kalium zu dem folgenden Ausdruck:

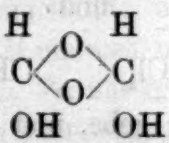


Eine ganz ähnliche Struktur-Auffassung ist auch dem gechlorten Diameisensäureäther von der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_5O_4$ zu Grunde zu legen, wobei ich von den beiden denkbaren Ausdrücken



dem ersteren den Vorzug gebe, und zwar einmal wegen der Spaltung, welche die Substanz unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid erleidet, zweitens aus der folgenden Erwägung: Die Dampfdichte der Substanz lässt erkennen, dass dieselbe im Dampfzustand und zwar schon im Augenblick des Verdampfens in zwei Moleküle zerfällt, welche sich bei der Verflüssigung wieder vereinigen. Wäre die Substanz nach der ersten Formel zusammengesetzt, so müsste der Dampf aus chlorameisensaurem Chlor- und Dichlormethyl bestehen, unter Voraussetzung der zweiten Formel dagegen aus chlor-

ameisensaurem Methyl und Perchlormethylformiat. Es läge nun gar kein Grund vor, weshalb nicht die Substanz aus den beiden Bestandtheilen, in welche sie beim Sieden zerfällt, wieder aufzubauen sein sollte; nachweislich gelingt es aber nicht, dieselbe durch Zusammenerhitzen von Methylchloroformiat und Perchlormethylformiat zu bilden, auch nach stundenlangem Kochen gleicher Moleküle dieser Körper lassen dieselben sich durch fractionirte Destillation bis auf den letzten Rest wieder trennen; es bleibt nur die Annahme, dass der Diameisensäureäther beim Sieden in chlorameisensaures Chlormethyl und chlorameisensaures Dichlormethyl zerfällt, und dass er nach der zuerst angeführten Formel zusammengesetzt ist. Es bleibt auffällig, dass weder das chlorameisensaure Chlormethyl noch das chlorameisensaure Dichlormethyl bestandfähig sind; unwillkürlich bringt man diese Thatsache mit dem Bestehen des Abkömmlinges der Diameisensäure in Verbindung, welcher sich aus jenen beiden für sich bisher nicht dargestellten Einzelverbindungen aufbaut. Wenn ich sage, die letzteren sind nicht existenzfähig, so gehe ich von der genauen Beobachtung des Chlorirungsvorganges des ameisen- und chlorameisensauren Methyls aus, wobei sicher keine der beiden Verbindungen entsteht. Wir haben es sonach mit einem Trichlormethyldichloroformiat zu thun, einer Substanz, welche sich von einer Diameisensäure: $C_2H_4O_4$ oder



ableitet, deren Methyläther $C_2H_2O_2(OCH_3)_2$ wahrscheinlich das flüssige Methylformiat ist.

Trichlormethyldichloroformiat.

Die physikalische Beschreibung dieses Körpers, die Ergebnisse der Elementaranalyse und einiger Dampfdichtebestimmungen habe ich schon früher gegeben, ebenso habe ich über die Zersetzung berichtet, welche die Substanz beim

Kochen mit Wasser erfährt; es erübrigt, das weitere chemische Verhalten derselben zu beschreiben.

Gegen concentrirte Salpetersäure zeigt das Trichlormethyldichloroformiat nahezu dieselbe Widerstandsfähigkeit, wie Perchlormethylformiat; auch hier dürfte es sich um keine eigentliche Verbrennung, sondern um einen Zerfall unter dem Einfluss der Theilbestandtheile des Wassers handeln. Kocht man die Substanz mit conc. Salpetersäure am Rückflusskühler, so löst sie sich ganz allmählich, aber sichtlich rascher, als Perchlormethylformiat unter gleichen Umständen, es entweichen rothbraune Dämpfe, und die salpetersaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten auf dem Wasserbade keinen Rückstand.

Unter lebhafter Reaction löst und zersetzt sich Perchlormethyldichloroformiat in wässrigem Ammoniak; es entstehen nur wasserlösliche Verbindungen, mit deren Trennung und Unterscheidung ich mich nicht beschäftigt habe. Ich hatte schon früher berichtet, dass das Produkt der Einwirkung auf Alkohol sich beim Destilliren theilweise zersetzt, dass ich es deshalb mit einem wechselnden, nicht ganz reinen Körper zu thun hatte; ich habe nachzutragen, dass derselbe, verschieden von dem Methoxylabkömmling des erschöpfend gechlorten Aethers, sich auch beim Destilliren im Vacuum nicht rein gewinnen lässt; unter einem Druck von 30 Mm. B. siedete das Trichlormethyldimethyldicarbonat $C_4H_3Cl_3O_4(OCH_3)_2$ bei 66°—69° (bei Ausschaltung eines Vorlaufs), und das Destillat enthielt 34,72% Chlor, während sich 37,83% für jene Verbindung berechnen.

Dagegen erhält man einen einheitlichen Kohlensäureäther vom Siedep. 178°—180° beim Behandeln dieser Methoxylverbindung mit Chlor; auf diesen Körper werde ich bei Besprechung noch anderer gechlorter Kohlensäureäther in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

Lehrreich ist das Verhalten von Trichlormethyldichloroformiat gegen essigsaures Natron. Ich habe früher mitgetheilt, in welcher Weise das letztere auf Perchlormethylformiat einwirkt; bei dieser heftigen Reaction entsteht Acetanhydrid. Es war für das Trichlormethyldichloroformiat ein weniger

einfacher Vorgang zu erwarten, wenn der Verlauf desselben auch kaum vorauszusehen war.

Bei dem Versuch liess ich 70 Grm. (1 Mol.) Trichlormethyldichloroformiat auf 105 Grm. (5 Mol.) durch Schmelzen getrocknetes essigsaures Natron tropfen; das letztere befand sich in einer mit Rückflusskühlung versehenen Retorte; nachdem die lebhafte Einwirkung vorüber und der Retorteninhalt erkaltet war, destillirte ich aus dem Oelbade und gewann 51 Grm. einer öligen Flüssigkeit. Durch andauerndes Fractioniren konnte dieselbe in einen aus Essigsäure bestehenden Vorlauf und in zwei weitere Körper gesondert werden, von denen der eine um 138°, der andere bei 164°—166° (uncorr.) siedete. Der bei 138° siedende Körper löst sich, wenn auch langsam, schon beim Stehen mit Wasser, rasch beim Erwärmen, anfangs sich wie ein schweres Oel gegen jenes verhaltend. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein in Nadeln krystallisirendes Salz, für welches durch eine Glühprobe ein Silbergehalt von 63,8% festgestellt wurde.

0,0417 Grm. dieses Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0266 Grm. Silber, was der oben angeführten Procentziffer entspricht; für essigsaures Silber berechnen sich 64,66% Silbergehalt.

Man hat es sonach in dem bei 138° siedendem Oel mit Acetanhydrid zu thun; zum Ueberfluss habe ich dasselbe noch in das Methylacetat übergeführt; dieser Aether siedete bei 56°—57° (uncorr.).

Das bei 164°—166° siedende Oel ist viel beständiger gegen Wasser, und bildet erst bei mehrstündigem Kochen mit dem zehnfachen Gewicht an solchem eine klare Lösung.

Die Verbrennung dieser Substanz führte zu der atomistischen Zusammensetzung $C_5H_8O_4$, welche durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt wurde; beides geht aus den nachstehenden Bestimmungen hervor:

1. 0,1247 Grm. Substanz lieferten bei der analytischen Verbrennung 0,2077 Grm. CO_2 und 0,0754 Grm. H_2O, entsprechend 0,0566 Grm. C und 0,0084 Grm. H oder 45,42% C und 6,71% H.

	Berechnet für $C_5H_8O_4$:	Gefunden:
C	45,45%	45,42%
H	6,06 „	6,71 „
O	48,49 „	47,87 „

2. Eine Chlorprobe zeigte, dass der Körper vollkommen chlorfrei war.

3. 0,0654 Grm. Substanz entsprachen im Dampfzustand (nach dem V. Meyer'schen Verfahren) einem Luftraum von 12 Ccm. bei 15° und 760 Mm. B., woraus die Dichte 4,46 hervorgeht; für $C_5H_8O_4$ berechnet sich D = 4,56.

Durch das Studium der Zersetzung, welche die Substanz unter dem Einfluss von kochendem Wasser erleidet, erhielt ich auch den gewünschten Einblick in die nähere Beschaffenheit derselben. Ich erhielt bei diesem Versuch eine stark saure Lösung, welche mit Potasche neutralisirt und hierauf destillirt wurde. Das neutrale Destillat zeigte lebhafte Spiegelbildung mit ammoniakalischer Silberlösung (und zwar schon in der Kälte) und hinterliess beim Verdunsten mit Ammoniak Hexamethylentetramin. Der Destillationsrückstand bestand aus einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kalium, aus welcher mittelst Schwefelsäure und Methylalkohol essigsaurer Methyläther abgeschieden werden konnte.

Hiernach konnte es keinem Zweifel unterliegen, dass ich es mit Methylendiacetat zu thun hatte, einer Substanz, welche schon früher von Butlerow aus Methylenjodid und Silberacetat, von L. Henry aus Essigsäurechlormethyläther und Kaliumacetat dargestellt worden ist, und welcher der erstgenannte Forscher den Siedep. 170° zuschreibt.

Der Einwirkung von Trichlormethyldichloroformiat auf Natriumacetat ist sonach die folgende Gleichung zu Grunde zu legen:

$$C_4H_3Cl_5O_4 + 5CH_3COONa = C_5H_8O_4 + C_4H_6O_3 + C_2H_4O_2 + 2CO_2 + CO + 5NaCl.$$

Das bei der Einwirkung auftretende Gas besteht in der That aus einem Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd; das Verhältniss der beiden Gase zu einander wechselt aber mit dem Fortschreiten des Vorganges, in der Weise, dass das Gas zu Beginn des Vorganges eine beträchtlichere, später eine geringere Menge Kohlenoxyd enthält. Ich habe im höchsten Fall einen Gehalt von 22 Ccm. Kohlenoxyd auf 100 Ccm. des entsprechenden Gases, welches ausserdem nur Kohlensäure enthielt, festgestellt.

Eine weitere Aufklärung über den Verlauf dieses Vorganges habe ich durch den missglückten Versuch gewonnen, durch Einwirkung von Trichlormethyldichloroformiat (1 Mol.) auf eine beschränkte Menge (2 Mol.) Natriumacetat einen Kohlensäureäther von der Zusammensetzung

$$CO.OCH_2Cl.OCHCl_2$$

darzustellen. Ich ging hierbei von der Annahme aus, dass die beiden Kernchloratome der Ausgangssubstanz eine grössere Verwandtschaft gegen essigsaures Natron zeigen würden, als die Methylchloratome (was aus dem Verhalten gegen Alkohol geschlossen werden konnte) und dass die Verbindung $C_4H_3Cl_3O_4(OCOCH_3)_2$ unter Abspaltung von Acetanhydrid und Kohlensäure zu dem oben bezeichneten Kohlensäureäther führen würde. Diese Annahmen haben sich nicht bestätigt; neben viel unzersetztem Trichlormethyldichlorocarbonat vom Siedep. 105°—107° enthielt das bei diesem Versuch entstandene Oel[1]) nur Methylendiacetat und reichliche Mengen einer bei 50°—60° siedenden, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit, welche sich mit Wasser explosionsartig in Essigsäure und Salzsäure umsetzte — unverkennbar Chloracetyl. Es geht hieraus hervor, dass die Bildung von Acetanhydrid bei der Einwirkung von Trichlormethyldichloroformiat auf Natriumacetat keine ursprüngliche ist, dass dieses vielmehr erst in zweiter Linie aus zuerst gebildetem Chloracetyl und überschüssigem essigsauren Natron hervorgeht.

Ganz ähnlich wie auf Perchlormethylformiat wirkt Aluminiumchlorid auch auf Trichlormethyldichlorformiat ein; unter Abspaltung von Kohlensäure entstehen hierbei Methylenchlorid und Chloroform. Der Vorgang ist aber im Vergleich mit dem bei Perchlormethylformiat beobachteten träge zu nennen, woraus hervorgeht, dass die gechlorten Ameisensäureäther mit dem höheren Chlorgehalt unbeständiger werden. Dieser Vorgang steht nicht so vereinzelt, wie es auf den ersten Blick erscheinen möchte; es ist bekannt, dass Ameisensäure in Berührung mit fein vertheiltem Rho-

[1]) Ich trug bei diesem Versuch das essigsaure Natron in das überschüssige Formiat ein.

dium in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt.[1]) Man hat es hier offenbar mit einem ähnlichen Vorgang zu thun und die Vermuthung ist berechtigt, dass das Rhodium auch die gechlorten Ameisensäureäther in derselben Weise spalten wird, wie das Aluminiumchlorid.

Dieser Vorgang der Spaltung des Trichlormethyldichloroformiats in Kohlensäure, Methylenchlorid und Chloroform ist deshalb unterrichtend, weil er, wie schon eingangs erwähnt, zu Gunsten des einen von zwei möglichen Structurbildern des gechlorten Diameisensäureäthers spricht; auf Grund der zweiten Formel musste man an Stelle von Methylenchlorid und Chloroform Chlormethyl und Chlorkohlenstoff erwarten.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Trichlormethyldichloroformiat ist, wie ich wiederhole, eine mehr träge und es bedarf einer grossen Menge von Aluminiumchlorid, um den Vorgang durchzuführen; ich habe bei Anwendung von 20 Grm. Chlorid auf 50 Grm. Formiat noch unzersetzte Spuren des letzteren in der zurückbleibenden Flüssigkeit nachgewiesen. Wegen des niederen Siedepunktes von Methylenchlorid und wegen der Kohlensäureströme, welche entweichen, treten leicht beträchtliche Verluste ein; man muss deshalb, um eine befriedigende Ausbeute zu bekommen, gute Kühlung anwenden, ebenso empfiehlt es sich, die entstandenen Methanabkömmlinge nicht durch Hinzufügen von Wasser von dem Aluminiumchlorid zu trennen, sondern dieselben aus dem Wasserbade abzutreiben.

Durch gebrochene Destillation liess sich das entstandene, in Wasser ölig zu Boden sinkende und wie Chloroform riechende Oel in zwei Flüssigkeiten trennen: eine vom Siedep. 40°—45°, und eine andere, welche bei 55°—65° siedete. Die letztere entwickelte mit Anilin und alkoholischer Kalilauge den unverkennbaren Geruch von Phenylcarbylamin, die erstere habe ich einer Chlorbestimmung unterworfen, wobei ich zu dem folgenden Ergebniss gelangte:

[1]) Ich ersehe erst während der Drucklegung dieser Abhandlung, dass die gleiche Abspaltung von Kohlensäure schon von Wilm und Wischin bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlorameisensäureäther beobachtet worden ist.

0,2107 Grm. Substanz lieferten an Chlorsilber 0,7210 Grm., entsprechend 0,1783 Grm. oder 84,62% Cl. Für CH_2Cl_2 berechnen sich 83,52% Chlor.

Aus diesem Verhalten von Trichlormethyldichloroformiat gegen Aluminiumchlorid konnte geschlossen werden, dass dieselbe Zersetzung sich in einer Benzollösung abspielen und dann Anlass zur Bildung von Di- und Triphenylmethan geben würde. Es kann auch nach meinen Beobachtungen über das Auftreten jener beiden Verbindungen bei diesem Vorgang kein Zweifel bestehen, indessen habe ich in einem Fall neben denselben einen weit höher (bei 207°) schmelzenden Körper entstehen sehen, welchen ich wegen des übereinstimmenden Schmelzpunktes für Tetraphenyläthan halten möchte, wenn nicht die Verbrennung der durchaus einheitlichen, nach 4 bis 5 Mal wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol gleichmässig bei 207° schmelzenden Verbindung ein nicht durchaus auf diesen Körper treffendes Ergebniss geliefert hätte.

Bei einer Wiederholung des Versuches, wobei die Bedingungen allerdings etwas veränderte waren, habe ich diese Substanz nicht wieder erhalten, sondern nur das bei 92° schmelzende Triphenylmethan und flüssiges Diphenylmethan. Das Triphenylmethan habe ich analysirt, wobei ich die Zusammensetzung desselben bestätigt fand.

Ich habe 50 Grm. Trichlormethyldichloroformiat zu einem Gemenge von 50 Grm. Aluminiumchlorid und 200 Grm. Benzol allmählich hinzugefügt und die Benzollösung mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und destillirt. Es ging zuletzt ein über 300° siedendes, theilweise krystallinisch erstarrendes Oel über, aus welchem ich durch Auflösen in Alkohol das erste Mal, wo ich unter Anderem das Gemenge der drei Körper eine Zeit lang am Rückflusskühler erwärmt hatte, neben Di- und Triphenylmethan zarte, bei 207° krystallisirenden Schüppchen, das andere Mal nur die beiden zuerst genannten Körper erhielt. Die bei so hoher Temperatur schmelzenden Schüppchen waren schwerer löslich als die Phenylmethane und konnten ohne Umstände von diesen getrennt werden.

Die Elementarverbrennung der in derben Platten vom Schmelzp. 92° aus Alkohol sich abscheidenden Substanz führte zu folgendem Ergebniss:

0,1331 Grm. derselben gaben 0,4560 Grm. CO_2 und 0,0813 Grm. H_2O, entsprechend 0,1243 Grm. C und 0,0090 Grm. H, oder 93,43% C und 6,8% H.

	Berechnet für $CH(C_6H_5)_3$:	Gefunden:
C	93,45%	93,43%
H	6,55 „	6,80 „
	100,00%	100,23%

Durch Fällen einer salpetersauren Lösung dieser Substanz, durch Reduction des Niederschlages in essigsaurer Lösung und abermaliges Ausfällen der entstandenen Base mittelst Ammoniak wurde ein unansehnliches Gerinsel erhalten, welches, mit Salzsäure vorsichtig zur Trockne abgedampft, die bekannte Fuchsinschmelze gab, woraus die Uebereinstimmung unserer Substanz mit Triphenylmethan ebenfalls hervorgeht.

Ich führe noch das Ergebniss der Verbrennung der bei 207° schmelzenden Substanz an, von welcher mir leider nur eine geringe Menge zur Verfügung stand:

0,1306 Grm. derselben gaben 0,4502 Grm. CO_2 und 0,0700 Grm. Wasser, entsprechend 0,1227 Grm. C und 0,0077 Grm. H, oder 94,01% C und 5,91% H.

	Berechnet für $C_2H_2(C_6H_5)_4$:	Gefunden:
C	93,0%	94,01%
H	7,0 „	5,91 „
	100,0%	99,91%

Wie zu erwarten, setzt sich Trichlormethyldichloroformiat mit Anilin unter lebhaften Erscheinungen um. Zur Verdünnung habe ich das Formiat sowohl, wie auch das Anilin in Wasser fein vertheilt und die beiden milchigen Flüssigkeiten zusammengegossen, wobei ich das Verhältniss von 1 Mol. Formiat zu 4 Mol. Anilin eingehalten habe. Es scheidet sich nach gehörigem Durchschütteln ein rasch erstarrendes Oel ab, während die überstehende Flüssigkeit reichliche Mengen von salzsaurem Anilin enthält. Der zerriebene, gut ausgewaschene, krystallinische Körper schmilzt, im Vacuum getrocknet, bei 45°; er verbreitet einen unan-

genehmen, stechenden Geruch. Zur Reinigung von etwas anhaftendem Carbanilid habe ich denselben in möglichst wenig Aether gelöst, wobei das schwererlösliche Carbanilid zurückbleibt. Die ätherische Lösung scheidet beim Eintrocknen regelmässige, vierseitige Plättchen aus, welche, zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum getrocknet, wie die rohe Substanz bei 45° schmelzen.

Analytische Bestimmungen:

1. 0,2037 Grm. dieser Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,2106 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0521 Grm. oder 25,57% Chlor.

2. 0,2227 Grm. entwickelten bei der Verbrennung 15 Ccm. Stickstoff bei 17,5° und 751 Mm. B., entsprechend 0,0171 Grm. oder 7,7% N.

3. 0,3285 Grm. Subst. lieferten, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,5768 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O, entsprechend 0,1573 Grm. C und 0,0127 Grm. H, oder 47,8% C und 3,87% H.

	Berechnet für $C_4H_3Cl_3O_4(NHC_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	47,4 %	47,8 %
H	3,7 „	3,8 „
Cl	26,26 „	25,57 „
N	6,9 „	7,7 „

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser; bei andauerndem Kochen zersetzt sie sich mit Wasser unter Bildung von Carbanilid. Derselbe Körper entsteht beim Zusammenschmelzen der Substanz mit Anilin oder unmittelbar aus Trichlormethyldichloroformiat und überschüssigem Anilin.

Beim Kochen der als dicarbanilsaures Trichlormethyl aufzufassenden Substanz mit Wasser geht der Bildung von Carbanilid die von Phenylcyanat voraus, wie man sich leicht durch den hierbei auftretenden widerwärtigen Geruch überzeugen kann. Kocht man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen, so zeigen sich in der Kühlröhre in der That ölige Tröpfchen von Phenylcyanat, welche erst allmählich unter dem Einfluss von Wasserdämpfen erstarren.

Die endliche Zersetzung der Substanz ist in folgender Weise auszudrücken:

$$C_{16}H_{15}N_2Cl_3O_4 + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + H_2CO + CO_2 + CO + 3HCl.$$

Mit wässrigen Alkalien tritt die Zersetzung des dicarbanilsauren Trichlormethyls schon in der Kälte ein, doch ist dieser Vorgang nicht ohne Weiteres mit dem vorstehend beschriebenen gleichzustellen, da ich bei Anwendung von Alkali das Auftreten von Phenylcarbylamin, wenigstens dem Geruch nach, wahrgenommen habe.

Bei der trocknen Destillation liefert die Substanz reichliche Mengen von Phenylcyanat, mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter Salzsäureentwicklung und vorübergehender Blutrothfärbung der Schwefelsäure Sulfanilsäure.

Durch Zusammenbringen von Trichlormethyldichlorformiat (1 Mol.) mit 2 Mol. wässriger Phenolnatriumlösung wird der dem vorstehend beschriebenen Anilid entsprechende Phenoläther gebildet, indem gleichfalls nur die beiden im Säurekern befindlichen Chloratome vertreten werden. Beim Zusammenbringen dieser Flüssigkeiten scheidet sich ein Oel aus, welches neben unzersetztem Formiat und neben kohlensaurem Phenyläther diphenylkohlensaures Trichlormethyl, eine bei 236°—240° siedende ölige Flüssigkeit, enthält, welche durch wiederholtes Durchsieden abgeschieden worden ist. Durch eine Chlorbestimmung habe ich mich von der der obigen Bezeichnung entsprechenden Zusammensetzung dieses Körpers überzeugt.

Neben der Verbindung $C_4H_3Cl_5O_4$ hatte ich beim Chloriren von chlorameisensaurem Methyl ein bei 180° siedendes, schweres Oel erhalten, welches ich auf Grund wiederholter analytischer Bestimmungen nach der Formel $C_8H_9Cl_7O_8$ zusammengesetzt glaubte. Es blieb auffällig, dass weder die Dampfdichte dieses Körpers, noch seine Zersetzung, welche beim Kochen mit Wasser eintritt, in glatte Uebereinstimmung mit der obigen Zusammensetzung zu bringen waren; diese Unregelmässigkeiten fanden ihre Erklärung, als ich dieselbe Substanz beim Behandeln von Methylcarbonat mit Chlor entstehen sah. Die Bildung derselben beim Behandeln von Chlorameisensäureäther mit Chlor muss sonach auf eine gewisse Menge Methylcarbonat zurückgeführt werden, welche in dem aus Phosgen und Alkohol dargestellten Chlorameisensäureäther enthalten zu sein pflegt.

Räthselhaft bleibt immerhin die Bildung einer geringen Menge einer über 150° siedenden Substanz beim Chloriren von Methylformiat, da in diesem kein Kohlensäureäther enthalten sein kann.

In der Folge stellte ich für die fragliche, aus Chlorameisensäureäther gewonnene Substanz die Zusammensetzung $C_6H_7Cl_5O_6$ fest, mit welcher die früher räthselhaften Dampfdichten zusammenfallen. Procentisch unterscheidet sich diese Zusammensetzung von der früher gegebenen nur sehr wenig, so dass der jetzt richtig gestellte Irrthum leicht entstehen konnte, zumal da ich bei der Auslegung der analytischen Befunde von der vorgefassten Meinung ausging, ich hätte es mit einem Abkömmling der Ameisensäure zu thun. Ich stelle die Procentziffern für beide Ausdrücke zusammen und werde es als meine Aufgabe ansehen, den Körper als gechlorten Kohlensäureabkömmling in der Folge zu besprechen.

	Berechnet für: $C_6H_7Cl_5O_6$	Gefunden: $C_6H_9Ol_7O_6$
C	20,43 %	19,94 %
H	1,99 „	1,87 „
Cl	50,38 „	51,61 „

Leipzig, Laboratorium von Prof. Wislicenus.

Studien über Diastase;

von

C. J. Lintner.

II.

Im Band 34, S. 378 u. f. dies. Journ. wurden die Ergebnisse einer Untersuchung über Gewinnung und Reindarstellung der Diastase mitgetheilt, welche zu dem Schlusse führte, dass wir es in der Diastase mit einem chemischen Körper zu thun haben, der stickstoffhaltig, in seinen Reactionen den Eiweisskörpern ähnlich, jedoch in der Zusammensetzung von denselben abweichend sich erweist. Als Ausgangsmaterial diente ausschliesslich Malz, aus Gerste bereitet. Es schien mir nun von Interesse, ob Diastase anderer Herkunft dieselben Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung zeige oder, ob sich etwa bemerkenswerthe Abweichungen herausstellten. Besonders interessant war es hierbei auch zu erfahren, ob das Fermentativvermögen des möglichst gereinigten Produktes gleich hoch sich ergebe, wie bei der Gerstendiastase, ob höher oder niedriger. Da wir zur Zeit noch keine Ahnung haben, welche chemischen, resp. atomistischen Verhältnisse das Fermentativvermögen bedingen, ob besonderen activen Atomgruppen oder dem Molekül an sich jene Eigenschaft zukommt, so ist es ja möglich, dass Diastasen von ungleicher Zusammensetzung und ungleichem Fermentativvermögen oder von gleicher empirischer Zusammensetzung und ungleichem Fermentativvermögen existiren oder endlich Zusammensetzung und Fermentativvermögen werden stets gleich gefunden, dann ist das Wahrscheinlichste, dass es nur eine Diastase giebt. All' die Erwägungen liessen es wünschenswerth erscheinen, verschiedene Materialien auf ihre Diastase zu untersuchen. Zudem ist nicht ausser Acht zu lassen, dass eine gründlichere Kenntniss der Fermente nur dann angebahnt wird, wenn wir das der chemischen Forschung so wenig Angriffspunkte darbietende Gebiet

von möglichst verschiedener Seite zu betreten versuchen. Es lag im Plane der Untersuchung, nach den im ersten Theile gegebenen Gesichtspunkten die Diastase aus Weizen-, Roggen-, Hafer- und Maismalz zu isoliren. Doch kamen vorläufig nur die Versuche mit Weizenmalz zum Abschluss, da die anderen Getreidearten für die Reinigungsversuche eine zu geringe Ausbeute ergaben und erst grössere Quantitäten verarbeitet werden müssen, um zum Ziele zu gelangen. Es sollen daher im Folgenden nur die Resultate der Versuche mit Weizenmalz mitgetheilt werden; ferner die Ergebnisse einiger aphoristischer Versuche, welche angestellt wurden in der Absicht, das Verhalten der gefällten Diastase gegen Stärke in saurem und alkalischem Medium, bei Gegenwart von neutralen Salzen, bei höherer und gewöhnlicher Temperatur u. s. w. zu prüfen. Derartige Versuche wurden bisher fast ausschliesslich mit Malzextrakt angestellt. Es war nun immerhin nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob sich mit gefällter Diastase und der von mir angewendeten Prüfungsmethode Unterschiede ergeben würden oder nicht.

Diastase aus Weizenmalz. Das Fermentativvermögen[1]) des in Arbeit genommenen, an der Luft getrockneten Grünmalzes betrug F = 110 (auf Trockensubstanz berechnet). Daraus ergiebt sich, dass das Weizenmalz dem Gerstenmalz an Diastasewerth keineswegs nachsteht. Es will mir sogar scheinen, nach meinen bisherigen Erfahrungen, als ob sich beim Weizenmalz eher eine geringe Ueberlegenheit gegenüber dem Gerstenmalz geltend machen wolle. Indessen liegen mir noch zu wenig Analysen vor, um ein bestimmtes Urtheil hierüber abgeben oder Mittelwerthe aufstellen zu können. Jedenfalls dürfen wir aber das Weizenmalz bezüglich des Gehalts an Diastase dem Gerstenmalz mindestens gleichstellen.

Die Gewinnung der Diastase aus Weizenmalz wurde nach den bei Gerstenmalz gemachten Erfahrungen durch Extraction mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, Fällen mit Alkohol und Entwässern des Niederschlags mit Alkohol

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 34, 382.

und Aether u. s. w. vorgenommen, wie das früher ausführlich genug beschrieben ist. Es wurde jedesmal 1 Kilo feines Weizenmalzschrot mit Wasser[1]) zu einem dünnen Brei angerührt und nach 6—12 stündiger Digestion durch Papier filtrirt, wobei schliesslich mit soviel Wasser nachgewaschen wurde, dass das Volumen des Filtrats ungefähr gleich war dem des zur Extraction angewendeten Wassers (1,5—2 Lit.). Filtrirt man ohne Anwendung einer Saugpumpe in einem gewöhnlichen Trichter durch Papier, so geht die Filtration natürlich etwas langsam von statten, und es tritt leicht eine geringe Säurebildung ein. Wie ich mich nun neuerdings überzeugte, ist dieselbe ohne Einfluss auf die Wirkung der gefällten Diastase, da ja auch die Säure bei der Fällung entfernt wird. Man braucht daher nicht ängstlich zu sein, wenn die Filtration auch einen Tag dauert und der Extract eine fast schwarzbraune Farbe annimmt.

Bei der Fällung der Diastase mit Alkohol stellte sich nun heraus, dass bei sofortiger Ausfällung des Extractes ein Produkt von verhältnissmässig geringer Wirksamkeit erhalten wurde, was bei der bedeutenden Diastasewirkung des Weizenmalzes auffallen musste. Es zeigte sich nun bei näherer Untersuchung, dass aus dem Weizenmalz mehr durch Alkohol fällbare Stoffe gelöst wurden als aus dem Gerstenmalz. Es wurde daher zur fractionirten Fällung geschritten und damit in der That ein gutes Resultat erzielt. Das Verfahren bei der Gewinnung der Diastase gestaltete sich nun so, dass der Extract allmählich unter Umrühren mit absolutem Alkohol versetzt wurde, bis eben ein flockiger Niederschlag sich scharf abzuscheiden begann. Dieser Niederschlag wurde anfangs isolirt und auf sein Fermentativvermögen nach der im ersten Theil angegebenen Methode geprüft. Dabei ergab sich, dass von einer Lösung, enthaltend 0,1 Grm. in 100 Ccm. Wasser, selbst 1,0 Ccm. nur eine geringe Reduction bewirkte. Das Fermentativvermögen konnte daher

[1]) Von der Anwendung verdünnten Alkohols wurde abgesehen, aus Besorgniss, es möchten bei der Löslichkeit gewisser Kleberstoffe im Alkohol mehr Proteïnstoffe in Lösung gehen und dann schwieriger zu entfernen sein, als bei Anwendung von Wasser allein.

nur einem geringen Diastasegehalt entsprechen. Den Hauptantheil an diesem Niederschlag hatten Eiweisssubstanzen. Das Filtrat von der ersten Fällung wurde von neuem mit dem $1^1/_2$ fachen bis doppelten Volumen Alkohol versetzt und dadurch ein zweiter Niederschlag erhalten, der sich sehr schön absetzte und nach entsprechender Behandlung ein Fermentativvermögen F = 73 bis 80 aufwies. In diesem Niederschlag befand sich also augenscheinlich die Hauptmenge der Diastase. Versetzt man das Filtrat vom zweiten Niederschlag noch einmal mit dem gleichen Volumen Alkohol, so erhält man noch eine dritte, nicht unbeträchtliche Fällung, die aber noch weniger Diastase als die erste enthält und vorwiegend aus stickstofffreien, also wohl dextrinartigen Stoffen besteht. Daraus geht zugleich hervor, dass von den im Weizenmalzauszug enthaltenen Stoffen die stickstofffreien am leichtesten löslich sind, resp. am meisten Alkohol zu ihrer Fällung bedürfen. Bei der Gewinnung von Diastase aus Weizenmalzauszug wird man daher den ersten Niederschlag verwerfen und nur den zweiten sammeln, während man von einer dritten Fällung natürlich ganz absieht.

Die Reinigung des Hauptniederschlags geschah, wie im ersten Theil angegeben, durch wiederholte Fällung mit Alkohol, wobei, wie dort, zwischen jeder Fällung der Niederschlag getrocknet wurde. Es wurden denn auch die gleichen Erscheinungen beobachtet, wie bei der Reinigung der Gerstenmalzdiastase. Das Fermentativvermögen nahm mit dem Stickstoffgehalt zu und hatte in einem Falle bei einem Stickstoffgehalt von 10,1% (aschefrei) F = 100 erreicht. Zwei andere Präparate, das eine sechsmal gefällt, das andere zehnmal, ergaben bei F = 100 einen Stickstoffgehalt von 10,02% und 10,4%. Die Gerstenmalzdiastase zeigte nach sechsmaliger Fällung einen Stickstoffgehalt von 10,4%. Man kann also aus Weizenmalz die gleiche stärkeverwandelnde Substanz abscheiden wie aus Gerstenmalz, die Diastasen aus Gersten- und Weizenmalz sind also völlig identisch. Dafür spricht auch der Umstand, dass völlige Uebereinstimmung in den mit Ausnahme der Guajakreaction freilich wenig charakteristischen Reactionen stattfand. Ebenso blieb die

für verdünnte Peptonlösungen so charakteristische Biuretreaction aus. Die Untersuchung der Weizenmalzdiastase bestätigt somit, dass wir es in der Diastase mit einem eiweissartigen, in der Zusammensetzung jedoch von den Eiweissstoffen abweichenden Körper zu thun haben. Welcher Art die Abweichung ist, inwiefern eine Oxydation eines Eiweisskörpers bei der Diastasebildung stattfindet, ob etwa in der Diastase ein Kohlehydrat mit einem Eiweisskörper sich gepaart findet, vermögen wir zur Zeit nicht zu entscheiden. Es mag indessen hier nicht unerwähnt bleiben, dass bei der Reinigung der Diastase durch zehnmalige Fällung nach jeder einzelnen Fällung die Reaction von Molisch auf Kohlehydrate und zwar mit Thymol, Alkohol und Schwefelsäure angestellt wurde. Hierbei trat die Reaction anfangs ziemlich intensiv auf, nahm aber dann schon nach der zweiten Fällung stark ab, ohne jedoch vollkommen zu verschwinden. Höchst wahrscheinlich ist es nun die Diastase selbst, welche jene Reaction hervorruft, vielleicht durch eine kohlehydratähnliche Gruppe. Dass noch eine Verunreinigung durch Kohlehydrate vorlag, ist kaum anzunehmen, nachdem die in der Lösung befindlichen stickstofffreien Stoffe in verdünntem Alkohol verhältnissmässig leicht löslich sind, wenigstens viel leichter löslich als die Diastase, und nachdem bei der jedesmaligen Fällung der Alkohol sehr allmählich und unter stetem Rühren zugesetzt wurde. Wollte man indessen gleichwohl eine Verunreinigung annehmen, so wäre dieselbe entsprechend der schwachen Reaction eine derart geringfügige, dass man ihr keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat der Stickstoffbestimmung zugestehen dürfte.

Eine Berichtigung, die O. Loew auf meine erste Veröffentlichung hin in den Berichten der deutschen chem. Ges. 20, 528 erscheinen liess, veranlasste mich, die Versuche mit Bleiessig zur Reinigung der Diastase wieder aufzunehmen, worüber ich mir, hier anschliessend, eine kurze Mittheilung zu bringen erlaube. Thatsächlich entbehrt freilich jene Berichtigung [1]) jeder Grundlage; denn an den von mir mit-

[1]) Während O. Loew mich in seiner Berichtigung belehrt, dass die Anwendung von Bleiessig bei Reindarstellung von Fermenten nicht

getheilten Untersuchungen hat O. Loew faktisch nichts berichtigt. Nichtsdestoweniger habe ich auf Loew's Auslassung hin: „Meine Erfahrung hat mir ebenfalls gezeigt, dass bei Anwendung der nöthigen Cautelen diese Methode (Fällung mit Bleiessig) ein vorzügliches Resultat liefert, und Lintners Misserfolg auf einem nicht genügend beachteten Nebenumstand beruhen muss" die Versuche wieder aufgenommen, wenngleich ich mich nicht erinnern konnte, irgend etwas früher verabsäumt zu haben. Erschien es mir doch selbst höchst wünschenswerth, die langwierige Arbeit des wiederholten Fällens durch Anwendung von Bleiessig abkürzen zu können. Leider gaben die genau nach Loew's Vorschrift angestellten Versuche kein günstigeres Resultat als früher.

Eine völlig klare Lösung von ca. 10 Grm. zweimal gefällter Diastase mit dem Fermentativvermögen F = 96 wurde tropfenweise mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag entstand. Schon das Auftreten eines sehr reichlichen Niederschlags zeigte, dass Diastase gefällt werde; in der That gab der gewaschene und entbleite Niederschlag eine intensive Guajakreaction. Das Filtrat, mit Schwefelwasserstoff rasch entbleit und mit Alkohol und Aether gefällt, gab denn auch nur eine äusserst geringe Menge eines flockigen Niederschlags, der nach entsprechendem Trocknen ein Fermentativvermögen F = 14 aufwies, bei einem Stickstoffgehalt von 10,27 % (aschehaltig). Angenommen also wir hätten hier wirklich gereinigte Diastase vor uns, so ist gegenüber dem Ausgangsmaterial das Fermentativvermögen durch die Behandlung mit Bleiessig derart geschwächt, dass gewiss niemand jenes Reagens zur Reinigung der Diastase wird anwenden wollen. Es kann aber nicht deutlich genug darauf hingewiesen werden, dass wir in dem Fermentativvermögen ein

---

von ihm, sondern von Würtz herrühre, findet sich in meiner Originalabhandlung der Satz: „Würtz bediente sich zur Reinigung von Papaïn und nach ihm O. Loew zur Reinigung von Diastase und Pankreatin des Bleiessigs." Daraus geht hervor, dass Loew meine Arbeit lediglich aus dem etwas dürftigen Referat in den Berichten d. deutsch. chem. Ges. kannte.

Hauptkriterium für die Reinheit des Präparats besitzen, und dass nur jene Reinigungsmethoden brauchbar sind, durch welche man eine Steigerung desselben wahrnimmt, niemals aber solche, welche dasselbe vermindern. Sobald einmal eine Verminderung stattgefunden hat, weiss ich nicht mehr, was mit dem Körper vorgegangen ist. Es ist ja möglich und sogar wahrscheinlich, dass die chemische Zusammensetzung durch die Zerstörung der fermentativen Eigenschaften unter Umständen nicht im mindesten beeinflusst wird. Indessen wissen wir darüber nichts und dürfen daher mangels anderer Kriterien die quantitative Bestimmung des Fermentativvermögens nicht ausser Acht lassen. Welch' groben Irrthum man zum Opfer fallen kann, falls man sich damit begnügt, das Fermentativvermögen lediglich nach dem Augenschein zu beurtheilen, zeigte neuerdings eine Arbeit von Hirschfeld[1]) über die chemische Natur der vegetabilischen Diastase, worin derselbe zu dem unglaublichen Schlusse gelangt, die Diastase sei eine besondere Modification eines besonderen Gummi.

Verhalten der Diastase bei Gegenwart fremder Substanzen. — Ueber das Verhalten der Diastase bei Gegenwart fremder Substanzen sind bereits zahlreiche Versuche angestellt worden mit theils übereinstimmenden, theils widersprechenden Resultaten. Als feststehend ist zu betrachten, dass die Gegenwart freier Säuren und Alkalien und ebenso die Salze schwerer Metalle die Fermentwirkung hemmen oder ganz aufheben. Bezüglich der Wirkung einzelner Neutralsalze der Alkalien und alkalischen Erden, mit denen Versuche angestellt wurden, lauten die Angaben verschieden. So soll Chlorkalium je nach der Concentration einen günstigen oder ungünstigen Einfluss ausüben. Die hier in Rede kommenden Versuche wurden mit Malzauszug bei Temperaturen zwischen 50°—65° und mit Stärkekleister von sehr verschiedener Concentration und Beschaffenheit ausgeführt. Es schien mir daher nicht unwichtig, derartige Versuche mit gefällter Diastase (Rohdiastase) und mit der

[1]) Pflügers Archiv f. Phys. 39, 499; 40, 311.

von mir zur Bestimmung des Fermentativvermögens angewendeten Methode, welche eine freie Entfaltung des Fermentativvermögens gestattet und die Einhaltung gleicher Bedingungen sehr erleichtert, anzustellen. Die ausführlich beschriebene Methode besteht, wie ich mir hier zu erinnern erlaube, darin, dass man um 0,1 Ccm. differirende Mengen einer passenden Diastaselösung zu je 10 Ccm. einer 2 procent. Stärkelösung bringt und nach 1stündiger Einwirkungsdauer (bei gewöhnlicher Temperatur) jene Menge aufsucht, die soviel Zucker producirte, dass 5 Ccm. Fehling'scher Lösung eben reducirt werden. Statt das Fermentativvermögen in einer ganzen Zahl auszudrücken, halte ich es für die folgenden Versuche für zweckmässiger, die Anzahl Kubikcentimeter anzugeben, welche von der Diastaselösung erforderlich waren, um nach der Einwirkung auf die Versuchsflüssigkeit 5 Ccm. Fehling'sche Lösung zu reduciren. Die sämmtlichen Versuche wurden wiederholt mit dem gleichen Resultate ausgeführt, so dass man sich über letzteres nicht täuschen konnte. Es wurde studirt der Einfluss, welchen auf die Diastase ausübten Neutralsalze: Kochsalz, Chlorkalium, Chlorcalcium, dann Kupfervitriol, ferner Soda, Ammoniak (alkalisches Medium), endlich Schwefelsäure (saures Medium). Im Wesentlichen wurden mit gefällter Diastase und bei gewöhnlicher Temperatur die gleichen Resultate erhalten, wie man sie mit Malzauszügen auch erhielt.

Zu den sämmtlichen Versuchen wurde eine Lösung von 0,05 Grm. Diastase in 150 Ccm. Wasser verwendet. Von dieser Lösung waren 0,5 Ccm. erforderlich, um in der Stärkelösung eine Reduction entsprechend 5 Ccm. Fehling'scher Lösung zu bewirken. Also:

		ohne Zusatz			0,5 Ccm.
I.	NaCl.	Stärkelösung mit	0,05 %	NaCl versetzt	0,5
	„	„	0,2 „	„ „	0,5
	„	„	0,4 „	„ „	0,5
	„	„	4,0 „	„ „	0,4
	„	„	8,0 „	„ „	0,35
II.	KCl.	„	0,1 „	KCl „	0,5
	„	„	2,0 „	„ „	0,4
	„	„	8,0 „	„ „	0,3

III, $CaCl_2$. Stärkelösung mit 0,1% $CaCl_2$ versetzt 0,5.

Aus den vorliegenden Versuchen ergiebt sich, dass in geringer Concentration (bis 0,4, resp. 0,1%) Chlornatrium und Chlorkalium, ebenso Chlorcalcium ohne Einfluss auf die Fermentwirkung sind, dass dagegen bei beträchtlich höherer Concentration für Chlorkalium und Chlornatrium sich entschieden eine günstige Einwirkung geltend macht. Letzteres Ergebniss steht in einigem Widerspruch mit dem von Nasse[1]) erhaltenen, nach welchem Chlornatrium bei einer Concentration von 4% förderlich, bei 8% nachtheilig wirken, während Chlorkalium stets ungünstigen Einfluss üben soll. A. Mayer[2]) hinwiederum fand, dass Chlorkalium in Concentrationen von 0,04%—0,2% den diastatischen Process begünstige.

IV. $CuSO_4 + 5H_2O$. — Bei einer Concentration von 0,1% konnte bis zur Anwendung von 1,0 Ccm. der Diastaselösung keine Fermentativwirkung wahrgenommen werden.

V. CO_3Na_2, wasserfrei. — Es wurden Versuche von 0,4%—0,05% angestellt, ohne dass eine messbare Reduction eintrat.

VI. NH_3. — Die Stärkelösung mit 0,001% Ammoniak versetzt, waren erforderlich 0,65 Ccm. Diastaselösung. Es macht sich also schon bei dieser geringen Menge ein schädlicher Einfluss geltend.

Bei einer Concentration von 0,005% fand keine messbare Einwirkung, bei 0,2% keine Einwirkung statt.

VII. SO_4H_2. — Bei Anwendung von Stärkelösung ohne Säure waren erforderlich 0,49 Ccm. Bei Anwendung von Stärkelösung mit 0,002% Säure waren erforderlich 0,47 Ccm., mit 0,01% Säure waren erforderlich 1,10 Ccm., mit 0,10% Säure keine Einwirkung.

Nach Kjeldahl[3]) und Anderen üben minimale Säuremengen einen günstigen Einfluss auf die Fermentwirkung aus. Um die feinsten Unterschiede beobachten zu können, wurden die Intervalle bei den Versuchen mit Schwefelsäure enger genommen (0,02 Ccm.) und so in der That bei 0,002% Säure eine minimale Steigerung des Fermentativvermögens wahrgenommen. Dieselbe ist indessen so gering, dass sie praktisch kaum eine Bedeutung hat, d. h. man wird wohl

[1]) Pflügers Archiv 11, 138.
[2]) Die Lehre von den chem. Fermenten S. 79.
[3]) Meddilelser fra Carlsberg Laboratori, II. Hft. 1879.

niemals zur Steigerung des Fermentativvermögens eine Flüssigkeit schwach ansäuern. Man wird vielmehr von den Säuren mit demselben Recht, wie von den Alkalien sagen müssen, dass sie die Fermentwirkung hemmen oder ganz aufheben.

Verhalten von Diastaselösungen bei 55° und 65°. — Dass durch Erwärmen von Diastaselösungen die Fermentativwirkung beeinträchtigt wird, ist eine längst bekannte Thatsache, doch finden sich nirgends Angaben, welche gestatteten, sich eine Vorstellung zu machen über den Grad der Abschwächung, der unter Umständen eintreten kann. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, jene Verhältnisse in etwas zu beleuchten und zugleich festzustellen, ob sich ein Unterschied ergebe, je nachdem die Diastaselösungen für sich oder bei Gegenwart von Stärke jenen Temperaturen ausgesetzt werden.

Die Versuche wurden folgendermassen angestellt:

Je 0,05 Grm. Diastase wurden in 150 Ccm.-Kölbchen mit ca. 125 Ccm. Wasser gelöst und nach Ablauf der Erhitzungszeit zu 150 Ccm. aufgefüllt.

Bei	55°	waren nach	20	Minuten	erforderl.	1,10	Ccm. Diastaselösung
„	55°	„ „	40	„	„	1,75	„ „
„	55°	„ „	60	„	„	2,22	„ „
Von der nicht erhitzten Lösung waren						0,55	„ erforderlich.

Daraus ergiebt sich, dass nach 60 Minuten von der erwärmten Lösung viermal mehr Diastase erforderlich war als von der nicht erwärmten.

Bei dem gleichen Versuch mit Stärke wurde folgendermassen verfahren:

Je 5 Grm. Kartoffelstärke wurden in einem 150 Ccm.-Kölbchen mit 100 Ccm. Wasser verkleistert, auf 60° abgekühlt, dann 25 Ccm. einer Diastaselösung, enthaltend 0,05 Grm. Diastase, zugesetzt und nun nach kräftigem Umschütteln 60 Minuten bei 55° digerirt. Hier war es nun natürlich nöthig, nach dem Auffüllen auf 150 Ccm. das bereits vorhandene Reductionsvermögen zu bestimmen. Zu dem Behufe wurden 2 Ccm. der invertirten Stärkelösung mit 10 Ccm. Fehling'scher Lösung 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt und das ausgeschiedene Kupferoxydul als metalli-

sches Kupfer in bekannter Weise gewogen. Entsprechend dem schon vorher vorhandenen Reductionsvermögen konnten nun bei der Bestimmung der Fermentwirkung ausser den üblichen 5 Ccm. noch die jeweils erforderlichen Mengen Fehling'sche Lösung zugeben werden.

Es waren nun bei der Bestimmung des Fermentativvermögens 1,25 Ccm., und bei einem zweiten Versuch 1,1 Ccm. von der Diastaselösung erforderlich, um 5 Ccm. Fehling'sche Lösung zu reduciren.

Es ergab sich also das bemerkenswerthe Resultat, dass die Diastase bei Gegenwart von Stärke durch höhere Temperatur bei weitem weniger geschädigt wird, als wenn sie nur in wässriger Lösung erwärmt wird, und zwar stellte sich in den vorliegenden Versuchen die Abschwächung des Fermentativvermögens bei Anwesenheit von Stärke nur um die Hälfte so gross heraus, wie ohne Stärke.

Zwei in der gleichen Weise bei 65° angestellte Versuchsreihen ergaben das gleiche Endresultat, natürlich mit dem Unterschied, dass die Beeinträchtigung der Fermentwirkung schon bedeutend grösser ist, als bei 55°. Während von einer 20 Minuten hindurch erhitzten wässrigen Diastaselösung 8 Ccm. noch nicht ausreichend waren, die 5 Ccm. Fehling'scher Lösung zu reduciren, waren die entsprechenden Werthe bei Gegenwart von Stärke nach 20 Minuten 4,5 Ccm. und nach 40 Minuten 5,5 Ccm. Also auch hier zeigt sich eine weit geringe Abschwächung, wenn die Diastase Gelegenheit hat, auf Stärke einzuwirken. A. Mayer[1]) hat bei seinen Versuchen mit Invertin die gleiche Beobachtung gemacht. Es scheint demnach hier eine für die Fermente charakteristische Erscheinung vorzuliegen, die vielleicht geeignet ist, einer Theorie der Fermentwirkung als Ausgangspunkt zu dienen.

Anschliessend mag hier einer Versuchsreihe gedacht werden, welche angestellt wurde in der Absicht, zu ermitteln, ob schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Schädigung des Fermentativvermögens stattfinde, wenn die Diastase auf

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1882, S. 92.

Stärke einwirkt. Wäre das letztere der Fall, so müsste man annehmen, dass die Diastase bei ihrer Wirkung allein schon verändert werde, da man der gewöhnlichen Temperatur (17,5°) keinen ungünstigen Einfluss zugestehen kann. Für den Versuch wurden 0,05 Grm. Diastase in 150 Ccm. 2 procentiger Stärkelösung aufgelöst, darauf das Fermentativvermögen der Lösung sofort bestimmt und nach 24 Stunden, nachdem die Diastase hinlänglich Zeit hatte, auf die Stärke zu wirken. Bei der Prüfung nach vollendeter Einwirkung wurde selbstverständlich wieder das bereits vorhandene Reductionsvermögen ermittelt und entsprechend berücksichtigt. Es ergab sich nun, dass unter den angegebenen Verhältnissen keine Veränderung, die sich in der Fermentwirkung würde ausgedrückt haben, mit der Diastase vorging. Es waren von der Lösung vor, wie nach der Einwirkung 0,55 Ccm. erforderlich, um in der Versuchsflüssigkeit eine Reduction von 5 Ccm. Fehling'scher Lösung zu bewirken.

Ueber das Stärkelösungsvermögen der Diastase.[1]) Die Fermentwirkung des wässrigen Malzauszuges ist bekanntlich eine doppelte, eine stärkelösende und eine stärkeumwandelnde. Neuerdings wurde vielfach die Ansicht ausgesprochen, dass die beiden Eigenschaften wohl verschiedenen Fermenten zukämen. Ein Beweis für die Richtigkeit einer derartigen Annahme konnte aber bislang nicht erbracht werden. Hierzu wäre es vor allem erforderlich, verschiedene Fermente aus dem Malze zu isoliren, nämlich ein stärkelösendes und ein stärkeverzuckerndes. Zahlreiche Versuche, die ich in der Absicht anstellte, Aufschluss zu erhalten, ob wirklich zwei solche Fermente im Malze existiren, führten zu dem Schlusse, dass die beiden Eigenschaften wohl nur einem Fermente, eben der Diastase zukommen. Es müsste denn sein, dass bei der Existenz zweier Fermente sich die beiden so vollkommen gleich verhalten, dass sie nicht unterschieden werden können. Vor allem gelang es niemals, sei es durch fractionirte oder wiederholte Fällung ein Ferment zu erhalten, dem vorwiegend nur eine Eigenschaft zugekommen

[1]) Vergl. Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1886, S. 330 u. 261.

wäre. Stets fand sich an den verschiedensten Präparaten eine kräftige lösende mit einer kräftigen umwandelnden Wirkung zusammen; wurde durch irgend welchen Eingriff, z. B. Einwirkung von Wärme auf das trockne Präparat oder in Lösung die eine Eigenschaft alterirt, so geschah das in gleichem Masse auch mit der andern. Kurz, keine Beobachtung bei den im Laufe der vorliegenden Untersuchung massenhaft ausgeführten Versuchen sprach für die Existenz zweier auf die Stärke wirkenden Fermente im Malze. Aus Gerste konnte ich zwar ein Ferment isoliren, das die Fähigkeit hatte, gelöste Stärke zu verzuckern, nicht aber Stärkekleister zu verflüssigen; doch hatte das Produkt, das ich in Händen hatte, auch ein sehr geringes Fermentativvermögen, dasselbe betrug nach der ersten Fällung F=8 nach der zweiten Fällung F=13. Leider hatte ich nicht genug, um die Reinigung weiter fortsetzen zu können. Immerhin besteht hier wenigstens die Wahrscheinlichkeit, dass die Gerste ein besonderes Ferment enthält, das mit der Diastase nur die Eigenschaft gemein hat, die Stärke zu verzuckern. Vielleicht liegt in dem fraglichen Körper die Stammsubstanz der Malzdiastase vor.

Da bei der oben angewendeten Methode zur Bestimmung des Fermentativvermögens gelöste Stärke zur Anwendung kam, so musste zum Studium der verflüssigenden Eigenschaften der Diastase ein besonderer Weg eingeschlagen werden, welcher der Vollständigkeit halber hier kurz beschrieben werden soll. Von einer detaillirten Beschreibung der einzelnen Versuche nehme ich dagegen Abstand. Jedermann kann sich nach der Beschreibung der Methode von der Richtigkeit der Resultate leicht durch eigene Versuche überzeugen.

Als ein zweckmässiges Verfahren, die Verflüssigung einigermassen quantitativ zu verfolgen, erwies sich das folgende:

10 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke werden in einem 100 Ccm.-Kölbchen mit Wasser bis zur Marke übergossen und durch Umschütteln eine möglichst gleichmässige Vertheilung der Stärke im Wasser herbeigeführt; dann werden mit einer Pipette von weiter Oeffnung rasch je 10 Ccm. in

ein Reagirröhrchen gebracht. Schüttelt man vor jeder Probenahme kräftig durch, so gelingt es leicht, in jedes Röhrchen annähernd das gleiche Stärkequantum zu bringen. Nun setzt man von der zu prüfenden Diastaselösung 0,1 Ccm. zum Inhalt des ersten, 0,2 Ccm. zu dem des zweiten Röhrchens u. s. f. bis 1,0 Ccm. und schreitet dann zur Verkleisterung. Dieselbe nimmt man nach einander am besten in einem Wasserbade von 70° vor, indem man vor und während der Verkleisterung durch kräftiges Umschütteln das Absetzen der Stärke verhindert. Sobald der Röhrcheninhalt erstarrt ist, was bei Kartoffelstärke eintritt, wenn die Temperatur von 65° erreicht ist, setzt man die Proben in ein bereit gehaltenes Wasserbad von der gewünschten Temperatur. Die Verkleisterung von 10 Proben nimmt etwa 8—10 Minuten in Anspruch. Die erste Beobachtung wird man meist unmittelbar nach Verkleisterung der letzten Probe vornehmen und sie dann zweckmässig von 10 zu 10 Minuten wiederholen. Man erhält so bei der Prüfung verschiedener Lösungen hinlänglich Material zu Vergleichen und kann den Versuch meist nach einer Stunde oder auch früher abbrechen. Man kann bei der Verflüssigung folgende sechs Stadien unterscheiden, die man den Vergleichen zu Grunde legt:

1. Der Inhalt des Röhrchens bleibt beim Umkehren desselben unbeweglich.
2. Er fliesst beim Umkehren träge ab — schwer beweglich.
3. Er fliesst leicht ab — leicht beweglich.
4. Er bildet beim Schütteln einen grossblasigen Schaum.
5. Er bildet einen feinblasigen Schaum, der lange stehen bleibt.
6. Die ganz dünne Flüssigkeit klärt sich und setzt Stärkecellulose ab.

Leider konnte ich bis jetzt noch keinen passenden Modus finden, um das relative Lösungsverhältniss, wie das Fermentativvermögen, in einer Zahl auszudrücken.

Verflüssigungsversuche, welche bei 40°, 50°, 60° und 80° ausgeführt wurden, ergaben, dass bei 50° die günstigste Verflüssigungstemperatur liegt, d. h. innerhalb einer bestimmten

Zeit die kleinste Diastasemenge ausreichend ist, um eine bestimmte Stärkemenge zu lösen.

Bis zu 70° gilt der Satz, dass die Verflüssigung um so rascher vor sich geht, je höher die Temperatur ist, allerdings bei entsprechend grosser Diastasemenge. Das ist so zu verstehen, dass eine Diastasemenge, welche bei 50° eine bestimmte Menge Stärkekleister in 5 Minuten verflüssigte, denselben Effekt bei 70° momentan erreichen kann, während dagegen kleinere Quantitäten einer Diastaselösung, die bei 50° in 1—2 Stunden die Verflüssigung herbeiführen, bei 70° kaum mehr zur Wirkung gelangen. Der Begriff „günstigste" Verflüssigungstemperatur kann danach verschieden gefasst werden; hat man wenig Diastase zur Verfügung, so wird man bei 50°—55° verflüssigen, hat man Diastase im Ueberschuss, so wird man 70° wählen. Bei 80° sind so unverhältnissmässig grosse Diastasemengen zur Verflüssigung erforderlich, dass man von der Anwendung dieser Temperatur wohl abstehen muss.

Von den zahlreichen Versuchen, auf deren detaillirte Wiedergabe ich hier verzichte, möchte ich nur einen bei 50° ausgeführten beschreiben, da er zugleich zeigt, wie geringe Mengen Diastase unter Umständen erforderlich sind, ein gegebenes Quantum Stärke zu lösen.

Von einer Lösung von 0,1 Grm. gereinigter Weizenmalzdiastase in 500 Ccm. Wasser waren 0,3 Ccm. erforderlich, um nach 20 Minuten den steifen Kleister leicht beweglich (3) zu machen, nach 1 Stunde 45 Minuten zeigte das Röhrchen mit 0,1 Ccm. grossblasigen Schaum (4) und nach 7 Stunden 30 Minuten war die Lösung in demselben Röhrchen eine vollkommene (6).

Es waren also 0,02 Milligr. Diastase im Stande, ca. 1 Grm. Stärke, d. i. ungefähr die 50000 fache Menge zu lösen. Mit Jod gab die Lösung noch eine blauviolette Färbung, das Röhrchen mit 0,9 Ccm. bereits eine rothe.

Wie Malzauszug vermögen auch Lösungen von Gersten- und Weizenmalzdiastase Stärkekleister bei gewöhnlicher Temperatur zu verflüssigen und umzuwandeln. Dabei macht sich ein bemerkenswerther Unterschied geltend, je nachdem

man 5- oder 10procent. Stärkekleister anwendet. Während bei ersterem am Ende der Einwirkung nur etwas Stärkecellulose zurückbleibt, die sich rasch zu Boden setzt, zeigt sich bei letzterem nach wenig Tagen die Flüssigkeit mit einer durchscheinenden gequollenen Masse durchsetzt, welche von Jod nicht gebläut und von Diastase nicht weiter angegriffen wird. Diese Substanz, welche sich leicht abfiltriren und auswaschen lässt, ist zweifellos verschieden von Stärkecellulose. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure stellt sie eine hornartige Masse dar. Merkwürdigerweise färbt sich dieselbe nun nach dem Trocknen mit Jod wieder blau. Ebenso erhält man nach dem Kochen der frischen Substanz mit Wasser eine durch Jod sich blau färbende Lösung, die nun auch wieder von Diastase umgewandelt wird. Die mitgetheilte Erscheinung wurde bisher nur an Kartoffelstärke beobachtet. Die übrigen Stärkesorten werden sich indessen zweifellos ähnlich verhalten.

Die Umwandlung der Stärke durch Diastase bei gewöhnlicher Temperatur wurde, nebenbei bemerkt, wiederholt benutzt, um auf bequeme Weise krystallisirte Maltose zu gewinnen. Ein derartiger Versuch mag hier kurz beschrieben werden:

100 Grm. Kartoffelstärke wurden in einem Kolben mit 2 Lit. Wasser verkleistert, der Kleister 30 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt, auf 30° abgekühlt und 0,5 Grm. Rohdiastase, mit Wasser angerührt, hinzugefügt. Nach ca. 5 Minuten war die Verflüssigung vollendet und nach 3 Stunden trat mit Jod keine Reaction mehr ein. Die Flüssigkeit blieb 10 Tage wohl verkorkt stehen. Mit absolutem Alkohol erhielt man nun in der Flüssigkeit keine Trübung mehr. Die Lösung wurde filtrirt und zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach zwei Tagen war der Syrup zu einem Brei feinster Kryställchen erstarrt. Durch Auskochen mit 80procentigem Alkohol und langsames Verdunsten der gewonnenen Lösung konnte die Maltose leicht rein erhalten werden. Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass nach 10 Tagen weder eine Gährung noch nennenswerthe Säurebildung in der Flüssigkeit aufgetreten. Uebrigens soll der eben beschriebene

Versuch keineswegs eine mustergültige Vorschrift für die Darstellung krystallisirter Maltose geben. Dass man den Versuch nach 10 Tagen beendete, geschah rein zufällig. Man hätte ihn vielleicht ebenso gut schon früher beenden können. Ein anderer Versuch wurde erst nach 3 Wochen abgeschlossen und gleichfalls ohne Schwierigkeit krystallisirte Maltose erhalten. Es sollte hier nur gezeigt werden, dass man bei Anwendung gefällter Diastase bei gewöhnlicher Temperatur so zu sagen nebenher sich leicht krystallisirte Maltose verschaffen kann. Malzauszug bei gewöhnlicher Temperatur zur Gewinnung der Maltose zu verwenden, dürfte bei der nöthigen langen Einwirkungsdauer und der leichten Zersetzlichkeit des Malzauszugs nicht angehen.

Schliesslich mögen die Resultate der mit gefällter Diastase erhaltenen Versuche, wie sie in der vorliegenden Arbeit niedergelegt sind, noch einmal folgendermassen kurz zusammengefasst werden:

1. Die Diastase des Weizenmalzes besitzt den gleichen Stickstoffgehalt, wie die Gerstenmalzdiastase, mit welcher sie auch bezüglich ihrer fermentativen Eigenschaften übereinstimmt.

2. Zur Reindarstellung der vegetabilischen Diastase ist die Anwendung von Bleiessig ungeeignet.

3. Chlornatrium und Chlorkalium sind in geringer Concentration ohne Einfluss auf das Fermentativvermögen der Diastase, in höherer Concentration wirken sie günstig. Chlorcalcium ist in geringer Concentration gleichfalls ohne Einfluss.

4. Kupfervitriol und wahrscheinlich die meisten Salze der Schwermetalle setzen das Fermentativvermögen herab oder heben es ganz auf.

5. Das Gleiche gilt von einer saueren oder alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit, in welcher die Diastase wirken soll.

6. Durch Erwärmen wässriger Diastaselösungen wird das Fermentativvermögen je nach der Temperatur mehr oder weniger herabgedrückt; weniger stark ist jene Verminderung des Fermentativvermögens bei Gegenwart von

Stärke, wenn die Diastase also zugleich Gelegenheit zu wirken hat.

7. Wirkt die Diastase bei gewöhnlicher Temperatur auf Stärke, so büsst sie dadurch nicht an Fermentativvermögen ein.

8. Es liess sich keine Thatsache auffinden, welche dafür sprechen würde, dass zwei Fermente im Malze existiren, ein stärkelösendes und ein stärkeverzuckerndes. Wir müssen vorläufig daran fest halten, dass beide Eigenschaften einem Fermente, eben der Diastase zukommen.

9. Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dass in der Gerste ein Ferment vorkommt, welches die Stärke zwar nicht zu lösen, aber zu verzuckern vermag.

10. Bei 50° können mit den kleinsten Diastasemengen die grössten Stärkemengen verflüssigt werden.

11. Bis zu 70° erfolgt die Verflüssigung um so rascher, je höher die Temperatur ist. Je höher die Temperatur, desto mehr Diastase muss zur Verflüssigung angewandt werden.

12. Mittelst gefällter Diastase lässt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht Maltose gewinnen.

Laboratorium der k. b. landw. Centralversuchsstation München.

Ueber das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens zum Jod und über zwei neue Arsenverbindungen;

von

R. Schneider.

Das natürliche Dreifach-Schwefelarsen (Auripigment) erfährt selbst bei längerer Berührung mit einer Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff keine Zersetzung; künstliches Dreifach-Schwefelarsen dagegen — etwa das durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällte und bei 100° getrocknete Präparat — wird von einer ebensolchen Jodlösung

schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und mit Leichtigkeit vollständig zersetzt, resp. gelöst. Eine ähnliche Abweichung im Verhalten gegen eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zeigen, wie ich früher nachgewiesen habe[1]), Musivgold und gefälltes Zweifach-Schwefelzinn, insofern jenes selbst der siedenden Jodlösung hartnäckig widersteht, während dieses zwar nicht ganz leicht, aber doch vollständig dadurch zersetzt und gelöst wird.

Was nun das Verhalten des gefällten Dreifach-Schwefelarsens gegen eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff betrifft, so ist dasselbe ganz analog demjenigen, welches Realgar unter den gleichen Bedingungen zeigt. Die eintretende Zersetzung verläuft nämlich im Sinne der Zeichen:

$$As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S,$$

wie die folgenden Zahlen beweisen:

1,00 Grm. gefällt. Dreifach-Schwefelarsen, in der erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff vertheilt, gebrauchte zur vollständigen Zersetzung und Lösung 3,09 Grm. Jod, während die vorstehende Gleichung 3,097 Grm. erfordert.

Da auch die äusseren Erscheinungen, unter denen sich diese Zersetzung vollzieht, ganz dieselben sind, wie sie am Realgar unter analogen Bedingungen beobachtet wurden, so darf zur Vermeidung unnützer Wiederholungen auf das in meiner vorigen Abhandlung[2]) über diesen Gegenstand Gesagte einfach verwiesen werden.

Indess kann auch Auripigment durch Jod mit Leichtigkeit zersetzt werden, doch ist dazu die Anwendung einer höheren Temperatur erforderlich.

Wird ein möglichst inniges Gemenge von 1 Mol. (246 Thln.) Auripigment und 6 At. (762 Thln.) Jod[3]) langsam

---

[1]) Pogg. Ann. **111**, 249.

[2]) Dies. Journ. [2] **34**, 505—514.

[3]) Da diese beiden Stoffe wegen ihrer krystallinisch-blättrigen Beschaffenheit und besonders wegen der Zähigkeit des Auripigments sich nur schwierig und langsam zu einem gleichmässigen Gemenge zusammenreiben lassen und da hierbei ein geringer Verlust an Jod nicht wohl zu vermeiden ist, so empfiehlt es sich, von vornherein einen geringen Ueberschuss desselben anzuwenden.

und vorsichtig (am besten in einem kleineren, etwas langhalsigen und verschlossenen Glaskolben) erhitzt, so tritt schon bei Wasserbadwärme Erweichung ein, völlige Verflüssigung erst dann, wenn man die Wärme einer kleinen Weingeistflamme zu Hülfe nimmt. Wird die verflüssigte Masse längere Zeit (unter stetem Bewegen des Kolbens) bei dieser mässigen Temperatur erhalten, so erscheint sie schliesslich vollkommen homogen und von dunkel rothbrauner Farbe. Freies Jod tritt dabei, wennsonst die Temperatur nur eben bis zur völligen Schmelzung der Masse gesteigert wurde, nicht oder doch nur in geringer Menge auf.

Eine so bereitete Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer licht mennigrothen, undeutlich krystallinischen Masse[1]), die sich so gut wie vollständig in Schwefelkohlenstoff mit gelbbrauner Farbe auflöst. Diese Lösung liefert beim Verdunsten, resp. beim Umkrystallisiren des ersten Abdampfrestes anfangs Krystallanschüsse von Jodarsen, später solche von Jodarsen und Schwefel.

Im Wesentlichen verläuft also die Reaction auch unter diesen Bedingungen gemäss der Gleichung:

$$As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S.$$

Das Verhalten, welches Auripigment beim Zusammenschmelzen mit Jod zeigt, weicht also von dem am Musivgold unter ähnlichen Bedingungen beobachteten wesentlich ab. Wie ich bei früherer Gelegenheit (a. a. O.) angegeben habe, schmilzt ein im Verhältniss von $SnS_2 : 4J$ bereitetes Gemenge bei mässigem Erwärmen zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse, die unzersetzt (in gelben Blättchen) sublimirbar ist und sich leicht in Schwefelkohlenstoff auflöst. Diese Lösung giebt beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen schöne, zu rundlichen Gruppen verwachsene Krystalle von der Farbe des zweifach-chromsauren Kalis.

Das Verhalten und die Bildung dieser Verbindung lassen kaum einen Zweifel darüber, dass dieselbe Zweifach-Jod-

[1]) Falls die Schmelze bis zum Sieden erhitzt worden war, scheiden sich während des Erkaltens grosse glänzende Krystallblätter von Jodarsen darin aus.

schwefel (SJ_2) als näheren Bestandtheil enthält und zwar lässt sich ihre Bildung durch folgende Zeichen veranschaulichen:

$$2SnS_2 + 8J = SnJ_4, \; SnS_2 + 2SJ_2$$

oder in vereinfachter Form:

$$SnS_2 + 4J = SnSJ_2, \; SJ_2.$$

Es konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden, dass Auripigment beim Zusammenschmelzen mit Jod ein analoges Verhalten zeigen und dass die Reaction etwa im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen werde:

$$2As_2S_3 + 12J = 2AsJ_3, \; As_2S_3 + 3SJ_2.$$

Diese Voraussetzung trifft indess *nicht* zu. Möglich zwar, dass die Reaction vorübergehend einen der vorstehenden Gleichung entsprechenden Verlauf nimmt, — dieselbe in diesem Stadium festzuhalten gelingt nicht und zwar deshalb nicht, weil die Verbindung $2AsJ_3$, $As_2S_3 + 3SJ_2$, falls sie wirklich bei beginnender Reaction entstünde, bei wenig höherer Temperatur einen Zerfall erleiden würde, da Dreifach-Schwefelarsen und Jodschwefel nicht nebeneinander bestehen können, sondern schon bei mässiger Temperatur eine Umsetzung im Sinne der folgenden Zeichen erfahren:

$$As_2S_3 + 3SJ_2 = 2AsJ_3 + 6S.$$

Es verdient an dieser Stelle daran erinnert zu werden, dass nach älteren Beobachtungen von Baudrimont[1]) auch Schwefelchlorür (S_2Cl_2) zersetzend auf Dreifach-Schwefelarsen einwirkt und zwar in folgender Weise:

$$As_2S_3 + 3S_2Cl_2 = 2AsCl_3 + 9S.$$

Da nun die Verbindungen des Schwefels mit dem Jod das letztere nur sehr lose gebunden enthalten, so kann es gewiss nicht befremden, dass dieselben gegen Schwefelarsen ein dem Schwefelchlorür ähnliches Verhalten zeigen.

In der That erhält man, wenn man je 3 Mol. Zweifach- oder Einfach-Jodschwefel[2]) mit 1 Mol. Dreifach-Schwefelarsen

---

[1]) Compt. rend. **64**, 368.

[2]) Ich habe diese beiden Körper für den vorliegenden Zweck direct durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Jod in den ent-

bei mässiger Wärme zusammenschmilzt und die Fluida einige Zeit über dem Schmelzpunkt erhält, bei deren Erkalten krystallisch-blättrige Massen von licht mohnrother Farbe, die bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gelblich braune Lösungen geben, also freies oder lose gebundenes Jod nicht enthalten. Diese Lösungen liefern bei der Verdunstung Krystallanschüsse, die wesentlich nur aus Jodarsen und Schwefel bestehen. Es gelten also für die stattgehabten Zersetzungen die Zeichen:

$$As_2S_3 + 3SJ_2 = 2AsJ_3 + 6S \text{ und}$$
$$As_2S_3 + 3S_2J_2 = 2AsJ_3 + 9S.$$

Aus Vorstehendem ergiebt sich mit einfacher Consequenz, dass, wenn man Dreifach-Schwefelarsen mit Jod im Verhältniss von $As_2S_3 : 6J$ zusammenschmilzt und die Masse auf der zur Verflüssigung eben hinreichenden Temperatur solange erhält, bis dieselbe vollkommen homogen erscheint, in letzter Reihe und im Wesentlichen immer nur ein Gemenge von Jodarsen und Schwefel erhalten wird. Sicher wenigstens ist, dass, wenn der aus der Schwefelkohlenstofflösung durch Verdunsten erhaltene erste Krystallanschuss, der wegen seiner klebrigen Beschaffenheit und wegen seines undeutlich krystallinischen Gefüges nicht den Eindruck einer reinen Verbindung macht, wiederholt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wird, bis reine Krystallanschüsse erhalten werden, diese im Wesentlichen nur aus Jodarsen und Schwefel bestehen.

Während sich demnach die Einwirkung des Jods auf

---

sprechenden Verhältnissen darzustellen versucht und ich glaube, dass sie, wenn dabei mit der nöthigen Vorsicht verfahren wird, auch auf diese Weise von normaler Beschaffenheit erhalten werden können. Der so bereitete *Einfach-Jodschwefel* (S_2J_2) bildet ein durchaus homogenes Aggregat dünner Krystallblätter von der Farbe des Jods, gleicht also äusserlich dem Präparate, das von Guthrie (Ann. Chem. 120, 352) durch Wechselzersetzung aus Jodäthyl und Schwefelchlorür erhalten wurde. Auch der auf entsprechende Weise erhaltene *Zweifach-Jodschwefel* (SJ_2) erscheint, selbst bei starker Vergrösserung gesehen, als eine völlig homogene Masse von jodähnlicher Farbe und undeutlich blättrigem Bruch.

Dreifach-Schwefelarsen bei mässiger Temperatur unter vollständiger Bindung des Jods nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S$$

vollzieht, tritt beim Erhitzen der Schmelze bis zum Sieden freies Jod in reichlicher Menge auf. Es erklärt sich dies aus der bemerkenswerthen Thatsache, dass unter der Einwirkung der höheren Temperatur die Reaction eine *rückläufige Bewegung* annimmt im Sinne der Zeichen:

$$As_2J_6 + 3S = As_2S_3 + 6J.$$

Doch muss ausdrücklich bemerkt werden, dass nicht die ganze Masse von dieser Reaction getroffen wird, dass vielmehr eine nicht unerhebliche Menge Jodarsen sich der Zersetzung entzieht, theils im Rückstande (neben Schwefelarsen) hinterbleibend, theils mit dem Jod sich verflüchtigend. Ausserdem geht mit dem Jod, das übrigens stets den Hauptbestandtheil des Destillates bildet, eine geringe Menge von Schwefel — wahrscheinlich unter der Form von Jodschwefel — über.

Unterbricht man das Erhitzen, wenn keine dunkeln Dämpfe mehr auftreten, so erscheint der Rückstand als eine rothbraune Flüssigkeit, die allmählich zu einer völlig amorphen, glasartig spröden Masse von dunkel rubinrother Farbe erstarrt. Dieser Rückstand besteht zum grösseren Theil aus dem bei der Zersetzung entstandenen Schwefelarsen, zum kleineren Theil aus unzersetztem Jodarsen.

Die bei einer solchen Destillation (im Verhältniss von etwa 1 Thl. Rückstand und 2 Thln. Destillat) erhaltenen Produkte zeigten bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

1. Rückstand.

0,470 Grm. gaben, in Ammoniak gelöst, beim schwachen Uebersättigen der Lösung mit verdünnter Salpetersäure 0,260 Grm. Schwefelarsen (bei 100° getrocknet); aus dem Filtrat wurden durch Silberlösung 0,207 Grm. Jodsilber gefällt.

2. Destillat.

0,892 Grm. verloren bei mässiger Wasserbadwärme 0,523 Grm. Jod. Der Rückstand gab, mit Wasser und wenigen Tropfen Salzsäure bis zur Erschöpfung behandelt, 0,356 Grm. Jodarsen ab. Der ungelöst hinterbliebene Schwefel wog 0,013 Grm.

Es wurden also gefunden:

im Rückstand:	im Destillat:
55,32 % Schwefelarsen	58,63 % Jod
44,04 „ Jodarsen	40,00 „ Jodarsen
—	1,37 „ Schwefel.

Ein Blick auf diese Zahlen lässt erkennen, dass wie im Destillationsrückstande das Schwefelarsen, so im Destillat das Jod den vorwiegenden Bestandtheil ausmacht, und dass folglich ein sehr erheblicher Bruchtheil der angewandten Substanz eine Rückwärtszersetzung im Sinne der obigen Formelgleichung erfahren hat. Es liegt demnach hier ein neuer Fall von dem vor, was wohl als *reciproke Verwandtschaft*[1]) bezeichnet zu werden pflegt.

Gegenversuche, mit innigen Gemengen von Jodarsen und Schwefel (im Verhältniss von $2AsJ_3 : 3S$) angestellt, haben die vorstehenden Beobachtungen durchaus bestätigt.

Wird ein solches Gemenge aus einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen, so treten ganz dieselben Erscheinungen auf, von denen oben die Rede war: das Uebergehende besteht der Hauptsache nach aus Jod (nebst Jodarsen und wenig Schwefel), im Rückstande sind über 50 % Schwefelarsen (neben unzersetztem Jodarsen) enthalten. Hierbei hat es scheinen wollen, dass, je langsamer die Destillation ausgeführt und je mehr die Temperatur dabei gemässigt wird, desto weniger unzersetztes Jodarsen sich verflüchtigt, wodurch der Jodgehalt des Destillates eine bemerkbare Steigerung erfährt. Die folgenden Zahlen können diesen Angaben zur Bestätigung dienen.

Bei einer mit einem Gemenge von 6,08 Grm. Jodarsen und 0,64 Grm. Schwefel ausgeführten Destillation wurden nahezu gleiche Mengen Rückstand und Destillat erhalten; diese zeigten folgende Zusammensetzung:

1. Rückstand (hinterliess beim Auflösen in Ammoniak wenig Schwefel).

0,425 Grm. gaben 0,220 Grm. Schwefelarsen und 0,315 Grm Jodsilber, entsprechend 0,204 Grm. Jodarsen.

---

[1]) Vergl. Handwörterbuch der Chemie (I. Aufl.) 9, 237.

2. Destillat (mittlere Fraction).

In 0,684 Grm. wurden nach dem oben angegebenen Verfahren gefunden 0,475 Grm. Jod, 0,1915 Grm. Jodarsen und 0,0175 Grm. Schwefel.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procentwerthe:

Rückstand:	Destillat:
51,77 % Schwefelarsen	69,44 % Jod
48,00 „ Jodarsen	28,00 „ Jodarsen
—	2,56 „ Schwefel.

Diese Ergebnisse bieten demnach eine weitere Bestätigung dafür, dass, während As_2S_3 und 6J sich bei mässiger Temperatur in $2AsJ_3$ und 3S umsetzen, diese Produkte bei weiter gesteigerter Hitze eine partielle Rückwärtszersetzung in As_2S_3 und 6J erfahren.

Unter welcher Form sich in den eben besprochenen Destillaten der relativ geringe Gehalt an Schwefel vorfindet, ist schwer zu sagen. An freien, nur mechanisch beigemengten Schwefel wird man mit Rücksicht auf das massenhafte Auftreten von Joddampf während der Destillation kaum denken dürfen. Mehr Wahrscheinlichkeit möchte die Annahme von Jodschwefel für sich haben, doch ist die gefundene Schwefelmenge im Vergleich zu der des Jods zu gering, als dass alles Jod an Schwefel gebunden sein könnte; ein Theil des letzteren ist daher jedenfalls im freien Zustande vorhanden.

Welche Verbindung des Schwefels mit dem Jod aber vorliegt, das ist — wennschon einige weiter unten zu besprechende Erscheinungen auf das Vorhandensein von Schwefelhexajodid hindeuten — eine Frage, die auf experimentellem Wege kaum mit völliger Sicherheit entschieden werden kann, da gerade die bewährtesten Trennungsmittel im vorliegenden Falle, wenn nicht den Dienst ganz versagen, so doch nicht mit der wünschenswerthen Präcision wirken.

Der Weg der fractionirten Sublimation versprach von vornherein nicht zu einem günstigen Ergebniss zu führen, da nach den älteren Beobachtungen von H. Rose[1]) und

[1]) Pogg. Ann. 27, 115.

Lamers[1]) durch Sublimation eines geschmolzenen Gemisches von Jod und Schwefel nicht constante Verbindungen, sondern Produkte erhalten werden, in denen mit steigender Temperatur der Schwefelgehalt stetig zunimmt.

Ebenso wenig liess sich von der partiellen Krystallisation ein günstiges Resultat erwarten, da durch die Lösungsmittel des Jods (so namentlich durch Weingeist) dem Jodschwefel das Jod mit Leichtigkeit entzogen wird.

Bessere Erfolge durften, da die Verbindungen des Jods mit dem Schwefel verhältnissmässig leicht und weit leichter schmelzbar sind, als Jod und Jodarsen, mit einiger Wahrscheinlichkeit von Saigerungsversuchen erwartet werden. Solche, mehrfach modificirt und den gegebenen Verhältnissen angepasst, haben denn auch, wenngleich nicht zur Isolirung eines Jodschwefels von constanter Zusammensetzung, so doch zur Abscheidung einer neuen und interessanten Verbindung geführt, die Jodschwefel und zwar Schwefelhexajodid als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Unterwirft man das vorerwähnte jodreiche Destillat in einem unten zugeschmolzenen und dicht verschlossenen, unter einem Winkel von etwa 20° geneigt liegenden Glasrohr, dessen innere Wand auf dem unteren Viertel von Beschickung frei zu halten ist, bei vorsichtig gesteigerter Temperatur (im Wasserbade) der Saigerung, so schmilzt — unter Hinterlassung eines aus Jodarsen und freiem Jod in unbestimmten Verhältnissen bestehenden Rückstandes — gegen 72° ein nicht unbedeutender Theil der Masse aus, sich als dunkelschwarzbraune Flüssigkeit am Boden des Rohrs ansammelnd und bei wenig zurückgehender Temperatur krystallinisch erstarrend.

Die mit dieser ausgesaigerten Substanz angestellten Analysen haben das überraschende Resultat ergeben, dass dieselbe Schwefel und Jod annähernd im Verhältniss von 1:6 At. enthält, ausserdem aber eine sehr erhebliche, über 50 % betragende Menge Jodarsen.

Da es indess nicht wohl zu vermeiden ist, dass bei der

[1]) Dies. Journ. 84, 349.

Saigerung von der abfliessenden Masse kleine Theilchen des Saigerungsrückstandes mit fortgeführt werden, da besonders leicht kleine Mengen von freiem Jod dem abschmelzenden Fluidum folgen, so erklärt es sich, dass das Saigerungsprodukt fast regelmässig einen geringen Ueberschuss von Jod enthält. Um diesen zu entfernen, verfährt man, da wiederholtes Umsaigern der Masse nur sehr langsam zum Ziele führt, am besten so, dass man das Saigerungsprodukt im geneigt liegenden, dicht verschlossenen Rohr einige Zeit auf seinem Schmelzpunkt erhält, indem man zugleich durch bisweiliges Drehen des Rohrs um seine Achse bewirkt, dass alle Theile des flüssigen Inhalts vorübergehend in die Oberflächenschicht gelangen. Das überschüssige Jod sublimirt während des Erhitzens in den kälteren Theil des Rohrs, von wo es leicht entfernt werden kann.

Zwar besteht bei diesem Verfahren eine gewisse Unsicherheit über den Zeitpunkt, in dem das Erhitzen zu unterbrechen ist, da die Verbindung selbst, wenn sie längere Zeit auf ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, auch im geschlossenen Rohr eine geringe Menge Jod abdunsten lässt; ich glaube indes bemerkt zu haben, dass von da ab, wo das überschüssige Jod absublimirt ist, das Auftreten von Joddämpfen im unteren Theile des Rohrs eine sichtbare Abnahme erfährt. Jedenfalls ist das Erhitzen zu unterbrechen, solange der Röhreninhalt sich bei 72° noch gleichmässig flüssig zeigt, zum Beweise, dass derselbe eine bemerkbare Entmischung durch Jodverlust nicht erfahren hat.

Zwei Proben dies Präparates (von je einer besonderen Darstellung) ergaben bei der Analyse Folgendes:

1. In 0,727 Grm. wurden nach dem oben besprochenen Verfahren gefunden 0,326 Grm. Jod, 0,387 Grm. Jodarsen und 0,014 Grm. Schwefel.

2. 0,784 Grm. verloren im Wasserbade 0,350 Grm. Jod und hinterliessen ein Gemenge von 0,418 Grm. Jodarsen und 0,016 Grm. Schwefel.

Diese Zahlen führen auf das atomistische Verhältniss:

$$\underset{1}{S} : \underset{2}{AsJ_3} : \underset{6}{J}$$

und daraus leitet sich die einfache Formel ab:

$2AsJ_3$, SJ_6,

welcher folgende Zahlen entsprechen:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
$2AsJ_3 = 912$	53,46 %	53,23	53,31
$6J = 762$	44,67 „	44,84	44,65
$S = 32$	1,87 „	1,93	2,04
	100,00 %		

Die in Rede stehende Verbindung würde demnach als *Arsenjodid-Schwefelhexajodid* zu bezeichnen sein.[1])

Dass hier eine wahre chemische Verbindung, nicht etwa nur ein Gemisch der beiden näheren Bestandtheile vorliegt, dafür sprechen, ganz abgesehen von der völlig homogenen und krystallinischen Beschaffenheit der Substanz, zunächst die einfachen, stöchiometrischen Verhältnisse, nach denen sie zusammengesetzt ist, dafür spricht ferner der überraschend niedrige Schmelzpunkt von 72°, der etwa 64° unter dem Schmelzpunkte des Jodarsens (gegen 136°) und etwa 28° unter dem des Schwefelhexajodids (nahezu 100°)[2]) liegt.

Ich füge hinzu, dass die neue Verbindung auch auf

[1]) Ob das in dieser Verbindung vorausgesetzte Schwefelhexajodid schon fertig gebildet in dem der Saigerung unterworfenen Destillate enthalten war oder ob es sich unter dem disponirenden Einfluss des Jodarsens erst bei der Saigerung von den übrigen Bestandtheilen des Destillates abgespaltet habe, mag dahingestellt bleiben. Da die Destillationen bei geschlossener Retorte, also unter Druck ausgeführt wurden, so wäre es denkbar, dass das Schwefelhexajodid, welches sonst schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Abgabe von Jod im hohen Grade geneigt ist, sich unter den hier eingehaltenen Bedingungen — zumal bei dem gleichzeitigen Auftreten eines grossen Ueberschusses von Joddampf — ganz oder zum Theil der Zersetzung entzogen habe. Vielleicht ist auch die Annahme gestattet, dass während der Destillation Dissociation eingetreten sei und die Verbindung sich bei sinkender Temperatur (im Retortenhalse) zurückgebildet habe.

[2]) Diese Bestimmung kann eine kleine Ungenauigkeit einschliessen, da die durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Jod und Schwefel im Verhältniss von $6J : S$ erhaltene blättrige Krystallmasse, die übrigens ganz den Eindruck einer homogenen chemischen Verbindung macht, beim Erhitzen, schon ehe Schmelzung eintritt, einen geringen Verlust an Jod erleidet.

synthetischem Wege mit Leichtigkeit erhalten werden kann. Versetzt man 1 Mol. (794 Thle.) Schwefelhexajodid (durch vorsichtiges Zusammenschmelzen beider Elemente dargestellt) mit 2 Mol. (912 Thln.) Jodarsen, so vereinigen sie sich bei mässigem Erwärmen zu einer völlig gleichmässigen, tiefbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer schwarzgrauen, krystallinisch-blättrigen Masse erstarrt. Diese schmilzt beim Wiedererwärmen im Wasserbade bei einer 72° wenig übersteigenden Temperatur, zeigt also nahezu denselben Schmelzpunkt wie das bei den obigen Saigerungsversuchen erhaltene Produkt. Auch in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten gleicht sie dem letzteren vollständig.

Diese Beobachtung ist, wie ich glaube, wohl geeignet, der aus den analytischen Daten abgeleiteten Formel $2AsJ_3$, SJ_6 zur Bestätigung und Stütze zu dienen.

Die Eigenschaften der Verbindung sind kurz folgende: Völlig homogene, krystallinisch grossblättrige, ziemlich harte und spröde Masse von schwarzgrauer Farbe und mattem Glanz. Schmilzt bei 72°. Giebt beim Zerreiben ein rothbraunes Pulver, das indes an der Luft in Folge der schnellen Verflüchtigung des Jods sehr bald eine hellmohnrothe Farbe annimmt und dann ein Gemenge von Jodarsen und wenig Schwefel darstellt. Selbst in ganzen Stücken der Luft ausgesetzt, verliert die Verbindung in 24 Stunden den ganzen Jodgehalt. Dies Alles beweist, dass dieselbe das Jod (des Hexajodids) nur sehr lose gebunden enthält; daher kann sie auch nur in hermetisch verschlossenen Gefässen unzersetzt aufbewahrt werden.

Das in dieser Verbindung enthaltene Schwefelhexajodid ist für sich schon seit lange bekannt: es wurde zuerst von Landolt beim Verdunsten einer Auflösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur erhalten und von G. vom Rath[1]) krystallographisch genau untersucht. In Verbindungen indes, wie im vorliegenden Falle, ist dasselbe meines Wissens noch nicht beobachtet worden.

[1]) Pogg. Ann. **110**, 116.

Bei meinen früheren Versuchen, über die ich in der vorläufigen Mittheilung aus dem Jahre 1881[1]) kurz berichtet habe, waren Schwefelarsen und Jod nicht in dem bei den obigen Versuchen eingehaltenen, sondern in dem Verhältniss von $As_2S_3 : 4J$ angewendet worden. Es wurde dabei vorausgesetzt, dass die Reaction — analog der unter ähnlichen Verhältnissen am Zinnsulfid beobachteten — etwa im Sinne der Zeichen:

$$3As_2S_3 + 12J = 2(AsJ_3, As_2S_3) + 3SJ_2$$

verlaufen, dass also eine Verbindung von Arsenjodosulfuret mit Zweifach-Jodschwefel entstehen werde. Auch schienen einige bei der vorläufigen Untersuchung des erhaltenen Präparates gewonnene analytische Daten (s. weiter unten) zu Gunsten dieser Voraussetzung zu sprechen.

Wiederholte, in dieser Richtung angestellte Versuche haben mich indess zu der Ueberzeugung geführt, dass die Reaction in Wirklichkeit einen Verlauf nimmt, mit dem sich die obige Zersetzungsgleichung *nicht* in Einklang befindet und dass daher meine früheren, darauf bezüglichen Angaben einer Berichtigung bedürfen.

Die Erscheinungen, die beim Zusammenschmelzen von Schwefelarsen und Jod im Verhältniss von $As_2S_3 : 4J$ beobachtet werden, sind die bereits früher (l. c.) erwähnten. Das innige Gemenge beider Stoffe kommt schon bei 100° zur Erweichung und wird, ohne dass freies Jod in bemerkenswerther Menge auftritt, bei etwas höherer Temperatur vollkommen verflüssigt. Erhält man die Masse auf dieser Temperatur, bis sie völlig homogen erscheint und lässt sie darauf erkalten, so verharrt sie einige Zeit im dickflüssigen Zustande, wird dann allmählich immer zäher und consistenter, doch so langsam, dass sie noch nach 24 Stunden schwache Eindrücke vom Glasstabe annimmt; erst nach einigen Tagen tritt völlige Erstarrung ein.

Diese Masse löst sich in Schwefelkohlenstoff mit bräunlichgelber Farbe, meistens unter Hinterlassung einer kleinen Menge von Arsenjodosulfuret, die indess den Betrag weniger

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 486.

Procente der Gesammtbeschickung nicht zu übersteigen pflegt. Die Lösung hinterlässt bei schnellem Verdunsten (über Kalikalk unter einer Glasglocke) einen hellzinnoberrothen, aus dünnen Krusten bestehenden Rückstand von undeutlich krystallinischem Gefüge, aber von anscheinend gleichmässiger Beschaffenheit.[1])

Wird indess dieser erste Krystallanschuss von Neuem in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung *langsam* verdunstet, so bilden sich zunächst Anschüsse von Jodarsen, später solche von Jodarsen und etwas Schwefel; die letzte Lauge scheidet bei weiterer Verdunstung eine dunkelgelbe, zähe Substanz aus, die sich durch Schwefelkohlenstoff von etwas beigemengtem Jodarsen leicht befreien lässt und die wesentlich aus Schwefelarsen (mit etwas beigemengtem Schwefel) besteht. Sie löst sich zum grössten Theil (unter Hinterlassung des Schwefels) in verdünntem Ammoniak, und Salzsäure fällt aus dieser Lösung reichlich hellgelbe Flocken von Schwefelarsen.

Die Endprodukte der Reaction sind also Jodarsen, Schwefel und unzersetztes Schwefelarsen. Jodschwefel findet sich nicht unter denselben, da derselbe nach dem oben Mitgetheilten in der erhitzten Schmelze neben Schwefelarsen nicht bestehen kann.

Diese Beobachtungen beweisen, dass beim Zusammenschmelzen von Schwefelarsen und Jod im Verhältniss von $As_2S_3 : 4J$ das Jod sich nur mit $^2/_3$ des angewandten Schwefelarsens in Jodarsen und Schwefel umsetzt, während $^1/_3$ des Schwefelarsens unangegriffen bleibt und als solches vom schmelzenden Jodarsen gelöst wird. Die Reaction verläuft demnach etwa so, wie die folgenden Zeichen es andeuten:

$$3As_2S_3 + 12J = 4AsJ_3 + 6S + As_2S_3.$$

---

[1]) Mit einer Probe dieser Substanz (einige Male mit Schwefelkohlenstoff abgespült und zwischen Fliesspapier abgepresst) war bei meinen früheren Versuchen eine vorläufige Jodbestimmung ausgeführt worden. Dabei wurden aus 0,549 Grm. Substanz 0,687 Grm. Jodsilber erhalten, was 67,63 % Jod entspricht. Die vorausgesetzte Formel $2(AsJ_3, As_2S_3) + 3SJ_2$ würde 67,38 % Jod erfordert haben. Besonders auf die nahe Coincidenz dieser Zahlen gründete sich die früher von mir ausgesprochene Vermuthung.

Dass trotz der Beimengung von unzersetztem Schwefelarsen sich die Schmelze fast vollständig in Schwefelkohlenstoff auflöst, erklärt sich daraus, dass feinvertheiltes Schwefelarsen von einer gesättigten Auflösung von Jodarsen in Schwefelkohlenstoff in nicht unbedeutender Menge gelöst wird. Damit hängt es denn auch zusammen, dass in demselben Maasse, wie beim Verdunsten der Lösung das Jodarsen auskrystallisirt, das Schwefelarsen, weil mehr und mehr seines Lösungsmittels beraubt, sich allmählich in Substanz ausscheidet.

Wird beim Zusammenschmelzen von $As_2S_3 + 4J$ künstliches Schwefelarsen angewendet, welches — wie das nicht selten vorkommt[1]) — arsenige Säure enthält, so hinterlässt die Schmelze bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ein blassgelbes Pulver, das auch in einem grossen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Ein solches, mit Schwefelkohlenstoff völlig erschöpftes und bei 100° getrocknetes Präparat ergab bei der Analyse Folgendes:

1. 0,302 Grm. gaben 0,300 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia (bei 105° getrocknet).
2. 0,527 Grm. gaben 0,460 Grm. Jodsilber.
3. 0,301 Grm, gaben 0,258 Grm. Jodsilber, 0,021 Grm. Schwefel und 0,025 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen analytischen Daten lässt sich — unter der gewiss berechtigten Voraussetzung, dass der Verlust der Analyse in Sauerstoff besteht, — nicht wohl ein anderes

---

[1]) Schon Berzelius (Lehrb. [5. Aufl.] 2, 269) hat auf diesen Umstand aufmerksam gemacht; nach ihm „kommt es nicht so selten vor, dass man aus Niederschlägen von arsenigem Sulfid arsenige Säure durch Salzsäure ausziehen kann.“ Ganz besonders scheint dies von demjenigen Schwefelarsen zu gelten, welches aus alkalischer Lösung (die neben $3KAsS_2$ zugleich $KAsO_2$ enthält) durch einen geringen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure gefällt worden ist. Ein solches Präparat (aus einem sehr reinen Auripigment dargestellt und sorgfältig ausgewaschen), das etwa ein halbes Jahr im verstöpselten Glasrohr gelegen hatte, zeigte einen Gehalt von 8,4% arseniger Säure, denn 0,750 Grm. desselben gaben nach 24stündiger Behandlung mit mässig conc. Salzsäure einen Auszug, aus dem durch Schwefelwasserstoff 0,078 Grm. Schwefelarsen gefällt wurden; dem entsprechen aber nahezu 0,063 Grm. oder 8,4% arsenige Säure.

atomistisches Verhältniss ableiten, als das durch die empirische Formel:

$$As_{13}J_9S_6O_9$$

ausgedrückte. Dieser Formel entsprechen die folgenden Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:			Mittel:	
		1.	2.	3.		
As_{13} = 975	39,73%	39,22	—	—	39,22%	
J_9 = 1143	46,58 „	—	47,15	46,31	46,73 „	
S_6 = 192	7,82 „	—	—	8,10	8,10 „	
O_9 = 144	5,87 „	—	—	—	5,95 „	(Diff.)
2454	100,00%				100,00%	

Die vorstehende empirische Formel enthält die Elemente von 2 Mol. Schwefelarsen auf 3 Mol. Jodarsen und 3 Mol arseniger Säure. Bei diesem Verhältniss kann als rationeller Ausdruck für die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung kaum einer aufgestellt werden, der mehr Wahrscheinlichkeit für sich hätte, als die Formel:

$$2As_2S_3,\ 3(AsJ_3,\ As_2O_3),$$

die sich sowohl mit der Bildung als auch mit dem Verhalten der Verbindung in gutem Einklang befindet.

Diese könnte demnach als

Arsenoxyjodosulfuret

bezeichnet werden.

Gegenversuche haben gezeigt, dass, wenn man 1 Thl. Schwefelarsen und 0,2 Thl. arsenige Säure mit einem grösseren Ueberschuss, etwa 8—10 Thln. Jodarsen zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Schwefelkohlenstoff erschöpft, der ungelöste Rückstand stets annähernd die Zusammensetzung des Arsenoxyjodosulfurets besitzt. Ein so bereitetes Präparat zeigte einen Jodgehalt von 46,0%, während die obige Formel 46,6% verlangt.

In kleinerer Menge wird dieselbe Verbindung auch stets dann gebildet, wenn man Jodarsen und Schwefelarsen (etwa im Verhältniss von 4:1 Mol.) in einem offenen Kolben, also bei freiem Luftzutritt einige Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt und die flüssige Masse häufiger in dünner Schicht

über die innere Gefässwand ausbreitet. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit Schwefelkohlenstoff löst sich der Ueberschuss von Jodarsen und Schwefelarsen, ungelöst hinterbleibt die gelbe Verbindung.

Es erklären sich diese Erscheinungen daraus, dass das Jodarsen, wenn es bei Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, ziemlich begierig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, wodurch (unter Freiwerden von Jod) etwas arsenige Säure gebildet wird. Diese, so in die Schmelze gelangt, tritt nun mit einem Theil des Schwefelarsens sowohl als auch des Jodarsens zu Oxyjodosulfuret zusammen.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass auch eine Auflösung von Jodarsen in Schwefelkohlenstoff an der Luft schnell Sauerstoff aufnimmt, was leicht daran erkannt wird, dass die anfangs bräunlich gelbe Lösung zuerst an der Oberfläche, allmählich aber durch die ganze Masse durch freiwerdendes Jod dunkel gefärbt wird. — Auffallenderweise ist über dies Verhalten des an der Luft erhitzten und des in Schwefelkohlenstoff gelösten Jodarsens gegen den Sauerstoff der Atmosphäre von keinem der Chemiker, die sich mit dieser Verbindung beschäftigt haben, eine nähere Angabe gemacht worden.

Es erübrigt endlich noch, die Eigenschaften der neuen Verbindung kurz zusammenzustellen.

Blassgelbes, stark abfärbendes Pulver, das unter dem Mikroskop zwar völlig gleichmässig, aber selbst bei starker Vergrösserung nur undeutlich krystallinisch erscheint. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, giebt die Verbindung beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zunächst ein Sublimat von Jodarsen, dann ein solches von arseniger Säure, zuletzt von Schwefelarsen.

Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen, siedendes Wasser dagegen zieht etwas Jodarsen aus. Auch Salzsäure entzieht Jodarsen und zugleich etwas arsenige Säure, doch ist der Angriff nur ein ziemlich schwacher und träger. Von Salpetersäure dagegen wird die Verbindung beim Erwärmen

unter Auftreten von Joddämpfen, doch ohne Ausscheidung von Schwefel, leicht und vollständig zersetzt. Auch conc. Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen kräftig zersetzend ein; dabei treten Joddämpfe auf, und flüssiger (durch etwas beigemengtes Jod dunkeler gefärbter) Schwefel wird abgeschieden. Von Kalilauge und von Ammoniak wird die Verbindung leicht und vollständig gelöst.

Berlin, im November 1887.

Ueber Minjak Tengkawang, ein aus Borneo stammendes festes Pflanzenfett;

von

A. C. Geitel.

In C. Schädlers Technologie der Fette des Pflanzen- und Thierreichs findet sich auf Seite 591 angegeben, dass die Pflanzengattung Hopea macrophylla de Vries und Hopea lanceolata de Vries den sogenannten Borneo-Talg liefern; aber nähere Angaben über denselben finden sich dort nicht.

Durch Hrn. Dr. Cramer aus Buitenzorg (Java) in den Besitz eines authentischen Musters obigen Fettes gekommen, unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. H. Yssel de Schepper eine ausführliche Untersuchung desselben, die ich im Folgenden nebst einigen Notizen über Herkunft und Bereitung aus einer Brochüre des Hrn. Dr. W. Burck, Adjunct-Directeur van 'sLands Plantentuin te Buitenzorg, Batavia 1886, mittheile.

Das zur Untersuchung verwendete Fett führt unter den Eingeborenen Nord-Borneos, den Dajaks, deren Haupteinnahmequelle in der Darstellung dieses Fettes liegt, den Namen Minjak (Oel) Tangkawang auch Tingkawang, Kakowang oder einfach Kawang, im Handel dagegen heisst es Borneo-Talg. Dasselbe stammt von einer Anzahl Pflanzensorten, alle zur Familie der Dipterocarpeen gehörig, von denen Dr. Burck

neun beschreibt. Die am meisten bekannte unter diesen ist Shorea stenoptera nov. spec. tengkawang toengköl N. W.-Borneo, auch liefert diese Sorte die ertragreichsten Samen.

Da die Dipterocarpeen trockne, d. h. fleischlose Früchte geben, so begreift man, dass die Angabe, das Fett werde aus dem Fruchtfleisch gewonnen, hinfällig ist; es werden vielmehr zur Fettgewinnung die in einer harten, holzigen Nuss liegenden Samenlappen, welche den eiweisslosen Wurzelkeim einschliessen, gebraucht. Auch sei angeführt, dass man häufig wegen der beim Keimen eintretenden Schwellung der Samen und des dann folgenden Zerspringens derselben die Früchte als selbstaufspringend bezeichnet hat.

Die Gewinnung der Früchte geschieht, da von einem Pflücken derselben keine Rede sein kann, durch Auflesen der durch Wind abgeschüttelten, weshalb die Dajaks während der fast drei Monate dauernden Ernte ihre Kampongs (Dörfer) verlassen und sich in den sumpfigen Tengkawangwäldern ansiedeln.

Die eingesammelten Früchte werden nun nach zwei Methoden geöffnet und zwar entweder, indem man dieselben stark trocknet und dann zerschlägt, oder indem man dieselben unter Wasser längere Zeit, selbst bis zu drei Monaten, quellen lässt und die Samenlappen nun durch Handarbeit herausbricht. Die auf erstere Weise erhaltenen Samen liefern ein besseres Fett, die zweite Methode aber mehr; und so kommt es, dass beide neben einander bestehen bleiben. Durch Pressen der trocknen Samenlappen, welche im Handel den Namen paddi tengkawang führen, aber auch bereits durch Extraction wird das in den Handel kommende Fett gewonnen. Dasselbe kommt in Fässern oder Kisten nach Europa und in letzterem Falle lässt die äussere Form der Stücke häufig erkennen, dass es in hohle Bambusstangen gegossen war.

Das Minjak Tengkawang hat eine hellgrüne Farbe, die bei längerem Liegen an der Luft in Gelb und schliesslich in Weiss übergeht, bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz der Cacaobutter und einen dieser nicht unähnlichen aromatischen Geruch und Geschmack. Es hat einen

krystallinisch körnigen Bruch, bedeckt mit vielen feinen, weissen Nadeln von Stearinsäure. Zwischen den Fingern gerieben wird es weich und beginnt bei 35°—36° zu schmelzen. Bei 42° ist es vollkommen flüssig und kann dann ziemlich weit unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden ohne zu erstarren.

Der Wasser- und Schmutzgehalt der vorliegenden Muster betrug im Durchschnitt noch nicht 0,5%.

Durch Titration des reinen getrockneten Fettes in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Kalilauge von bekanntem Gehalt wurde die Menge der freien Fettsäuren, als Stearinsäure berechnet, zu 9,5%—10% bestimmt.

Durch Verseifen des Fettes mit Kalilauge und Zersetzen der erhaltenen Seife mit verdünnter Schwefelsäure wurden gut krystallisirende Fettsäuren erhalten, welche nach wiederholtem Waschen mit warmen Wasser, Trocknen und Filtriren einen Erstarrungspunkt von 53,5°—54° zeigten.

Durch Titration der so erhaltenen Fettsäuren wurde das Molekulargewicht derselben zu ungefähr 283,7 gefunden.

Nach der Methode von Reichert-Meissl wurden in dem Fett nur Spuren flüchtiger Fettsäuren, durch Ausschütteln der alkoholischen Seifenlösung mit Petroleumäther 0,3%—0,5% einer wachsähnlichen Masse gefunden. Die Menge der nach Hehner bestimmten, in Wasser unlöslichen Fettsäuren betrug 95,68%, welche Menge mit der berechneten = 96,1% ziemlich gut übereinstimmt. Die Menge des Glycerins berechnet sich zu 10,37%.

Zur Ermittlung der Natur der Fettsäuren wurde eine grössere Menge derselben in siedendem Alkohol aufgelöst, und die beim Abkühlen anschiessenden Portionen gesammelt, getrocknet und neben der Molekulargewichtsbestimmung durch Titration auch zur Schmelzpunktbestimmung verwendet. Nachdem so 5 Fractionen erhalten waren, wurde der Rest der in der Mutterlauge enthaltenen Fettsäuren in weiteren 4 Fractionen durch sehr vorsichtiges Fällen mit Wasser erhalten. Die erhaltenen Zahlen sind im Folgenden zusammengestellt:

Fraction	Schmelzpunkt	Molekulargewicht
1	68,7°	287
2	68,6°	285
3	68,3°	285
4	67—68°	284
5	66—67°	283
6	60—63°	283
7	53—54°	283
8	35—39°	284
9	32—34°	283

Die obigen Zahlen lassen zur Genüge erkennen, dass man es mit einem Gemenge von Stearinsäure mit Oelsäure zu thun hat. Die zu hoch gefundenen Molekulargewichte haben höchst warscheinlich ihren Grund in dem geringen Gehalt unverseifbarer Stoffe und Spuren zurückgebliebenen Lösungsmittels.

Um das Mengenverhältniss der festen zur flüssigen Säure in den Fettsäuren zu bestimmen, wurde nach Hübl mit einer alkoholischen Jod-Quecksilberjodidlösung von bekanntem Jodgehalte die Menge Jod bestimmt, welche durch die ungesättigte Oelsäure absorbirt werden kann. Dieselbe wurde pro Grm. zu 299—309 Milligrm. gefunden, woraus sich der Oelsäuregehalt der Fettsäuren zu 34%, der Stearinsäuregehalt zu ca. 66% berechnet.

Berücksichtigt man neben all' diesen Eigenschaften die leichte Verseifbarkeit des Fettes, so muss man das Minjak Tengkawang ein sehr gutes Material für Seifen- und Kerzenfabriken nennen. Durch Vergleich mit Talgsorten liesse sich auch leicht der Werth desselben genauer bestimmen.

Gouda, November 1887.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1887.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **35** und **36.**

Sachregister.

Acetanilid, zur Kenntniss der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf A. (Michael) **35**, 207.

Aceton, Wechselwirkung von β-Naphtylamin, Methylal und A. (Reed) **35**, 314.

Aconitsäure, Darstellung von A. (Hentschel) **35**, 205.

Aether, über den Wärmewerth der A. der Phenolreihe (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35**, 22; Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Ae. das. S. 28; Wärmewerth der Methoxylgruppen in den Phenyläthern, das. S. 29.

Aethylmalonat, Bemerkung über die Addition von Ae. an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung (Claisen) **35**, 413.

Affinitätsgrössen, über die A. der Basen (Ostwald) **35**, 112.

Algen, chemisch-physiologische Studien über A. (Loew u. Bokorny) **36**, 272.

Alkalihydrate, über die Krystallisation der A. aus alkoholischer Lösung (Göttig) **35**, 560; **36**, 56.

Alkylreihe, Wärmetönung bei der Bildung der Aether der A. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **36**, 14.

Alloisomerie, über A. in der Crotonsäurereihe (Michael u. Browne) **35**, 257.

Ameisensäuremethyläther, über gechlorte A. u. verwandte Körper (Hentschel) 1. Abhandlung **36**, 99; 2. Abhandl. das. S. 209; 3. Abhandl. das. S. 305; 4. Abhandl. das. S. 468.

o-Amidobenzamid, Einwirkung von salpetriger Säure auf o-A. (Weddige u. Finger) **35**, 262; Beiträge zur Kenntniss des o-A.s (mitgetheilt von Weddige): I. über Acetyl-o-A. u. einige Derivate desselben (Weddige) **36**, 141. II. über Benzoyl-o-A. (Körner) das. S. 155.

Ammoniaksalzlösungen, über die Löslichkeit von Gyps in A. (Cohn) **35**, 43.

Anilidophtalaminsäure (Hötte) **35**, 268.

Antwort auf eine Bemerkung von L. Claisen (Michael) **36**, 113.
Apparate. A. zur Bestimmung von Kohlensäure (Carbonaten) u. allen ähnlichen Gasen (Bauer) **35**, 86; neue Gasbürette (Franke) **35**, 259; einige constante Gasentwicklungsapparate (Sleenbuch) **35**, 364.
Arsen, über das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens zum Jod u. über zwei neue Arsenverbindungen (Schneider) **36**, 498; Arsenjodid-Schwefelhexajodid, das. S. 508; Arsenoxyjodosulfuret das. S. 513.

Basen, über die Affinitätsgrössen der B. (Ostwald) **35**, 112.
Bemerkungen zu der Abhandlung von P. Klason über die Synthese von Kyaphenin (E. von Meyer) **35**, 84.
Benzaldehyd, über die Einwirkung von B. auf Orthotoluidin (Ullmann) **36**, 251; Einwirk. auf Paratoluidin, das. S. 255, 267.
Benzol, über den Wärmewerth der Homologen des B.s (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35**, 40.
Benzophenoxyd, isobutylirtes B. (von Dobrzycki) **36**, 397.
Benzoylverbindungen, über den Wärmewerth der B. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **36**, 1; über den Wärmewerth weiterer Benzoylverbindungen (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **36**, 353.
Benzylidenanilin, über die Einwirkung von salzs. Anilin auf B. (Ullmann) **36**, 246.
Berichtigungen **35**, 566; **36**, 528.
Bildungswärme, Kritik der Grundlagen u. Resultate der sogenannten Theorie der B. organischer Körper (Brühl) **35**, 181, 209.
Blausäure, zur Kenntniss der Bl. u. des Jodcyans (von Meyer) **36**, 292.
Bleiröhren, über die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bl. (Müller) **36**, 317.
Butyron, über die Einwirkung von Zinkäthyl u. Jodzinkäthyl auf B. (Menschikoff) **36**, 347.

Calorimetrische Untersuchungen (Stohmann) 11. Abhandl. **35**, 22; 12. Abhandl. das. S. 40; 13. Abhandl. **36**, 1; 14. Abhandl. das. S. 131; 15. Abhandl. das. S. 353; zur weiteren Beleuchtung der Untersuchungen des Herrn J. Thomsen (Stohmann) **35**, 136.
Chinazoline (Weddige) **36**, 142; (Körner) das. S. 157 ff.
Crotonsäurereihe, über Alloisomerie in der C. (Michael u. Browne) **35**, 257; zur Isomerie der C. (Michael u. Browne) **36**, 174.
Cyananilin, zur Kenntniss des C.s (Senf) **35**, 513 ff.
Cyankalium, über die Bildung des Indigblau aus Orthonitrophenylpropiolsäure mittelst C. (Michael) **35**, 254.
Cyanphenylhydrazin, zur Kenntniss des C.s (Senf) **35**, 531.
Cyansäure, über die freie Thioc. u. C. u. ihre Verbindungen mit Aether u. Alkoholen (Klason) **35**, 400, 412.
Cyanurtriäthyl, Ueberführung des starren α-Dichlorcyanäthyls in das mit dem Kyanäthin isomere C. (Otto u. Voigt) **36**, 78.

Diäthylketon, über die Einwirkung von Jodmethyl u. Zink auf D. (Reformatsky) **36**, 340.
Diäthylmethylcarbinol, Synthese des D. (Reformatsky) **36**, 340.
Diamidodi-o-tolylphenylmethan, (Ullmann) **36**, 253 ff.
Diamidodi-p-tolylphenylmethan (Ullmann) **36**, 257 ff.
Diamidotriphenylmethan (Ullmann) **36**, 248.
Diamine, über substituirte D. des Methylens (Ehrenberg) **36**, 117.
Dianilidophtalyldiamid (Hötte) **35**, 284.
Diastase, Studien über D. II. Abhandlung (Lintner) **36**, 481.
α-Dichlorcyanäthyl, zur Kenntniss des starren α-D.s; Ueberführung

desselben in das mit dem Kyanäthin isomere Cyanurtriäthyl (Otto u. Voigt) **36**, 78.
Dimethylanilin, Formaldehyd u. D. (Tröger) **36**, 237.
Dimethyl-α-Naphtochinolin (Reed) **35**, 312.
Dimethyl-β-Naphtochinolin (Reed) **35**, 299.
Diphenylsulfonaceton (Rob. u. Wilh. Otto) **36**, 417.
Disulfone, zur Kenntniss der D. der Formel $RR_2^{III}(SO_2)_2$ u. $R_2^{II}(SO_2)_2$ (R. Otto) **36**, 433.
Dreifach-Schwefelarsen, über das Verhalten des D. zum Jod u. über zwei neue Arsenverbindungen (Schneider) **36**, 498.
Dynamik, Studien zur chemischen D. (Ostwald) 5. Abhandlung **35**, 112.

Eisenglanz (Rammelsberg) **35**, 97.
Elemente, die Halogenüberträger in den natürlichen Gruppen u. den Perioden d. E. (Willgerodt) **35**, 391.
Essigsäure, das Verhalten von E. u. einigen Derivaten derselben gegen Fünffach-Chlorphosphor (Michael) **35**, 95.
Essigsäureäther, über den durch Einwirkung von essigs. Silber aus Tetrabromdiallylcarbinolacetat gewonnenen E. (Dieff) **35**, 17.

Fettsäuren, Bestimmung der F. in Seifen (Bauer) **35**, 88; über eine bequeme Darstellungsweise von bromirten F. (Michael) **35**, 92.
Fluor, Beiträge zur Chemie des Mangans u. des Fl.s (Christensen) I. das Verhalten derhöheren Manganoxyde gegen Halogenwasserstoffsäuren **35**, 57, 161; II. das Atomgewicht des Fl.s u. die Anwendung der Manganiddoppelfluoride zur Bestimmung desselben, das. S. 541.
Formaldehyd, über einige mittelst nascirenden F.s entstehende Basen (Tröger) **36**, 225; F. und Paratoluidin, das. S. 227; F. und Dimethylanilin, das. S. 237.

Gallium als Halogenüberträger (Willgerodt) **35**, 142.
Gase, Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure (Carbonaten) u. allen ähnlichen G.n (Bauer) **35**, 86.
Gasbürette, neue G. (Franke) **35**, 259.
Gasentwicklungsapparate, einige constante G. (Sleenbuch) **35**, 364.
Gay-Lussit (Rammelsberg) **35**, 106.
Germanium. Mittheilungen über das G. (Winkler) 2. Abhandlung **36**, 177; Verbindungen des G.s das. S. 188ff.
Glauberit (Rammelsberg) **35**, 105.
Gleichgewichtsverhältnisse, Untersuchungen über G. in wässrigen Lösungen (Th. Thomsen) **35**, 145.
Gyps, über die Löslichkeit von G. in Ammoniaksalzlösungen (Cohn) **35**, 43.

Halogenbenzolhaloïde, über H. (Willgerodt) **35**, 415.
Halogenüberträger, Indium u. Gallium als H. (Willgerodt) **35**, 142; die H. in den natürlichen Gruppen u. den Perioden der Elemente (Willgerodt) **35**, 391.
Hydroxylamine, über aromatische H. (Michael u. Browne) **35**, 358.

Indigblau, über die Bildung des I.s aus Orthonitrophenylpropiolsäure mittelst Cyankalium (Michael) **35**, 254.
Indium als Halogenüberträger (Willgerodt) **35**, 142.
Isatosäure, über I. (Schmidt) **36**, 370; Aether der I. das. S. 370ff.; Reduction der I., das. S. 378ff.; Einwirkung von Eisessig auf I. das. S. 380; Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf I., das. S. 382; Oxydation der I., das. S. 385.
Isobutylphenol (von Dobrzycki) **36**, 390, 398.
Isomerie, Wärmewerthe isomerer

Körper (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35**, 31.

Jod, Wechselwirkung von J. und Cyanwasserstoff (von Meyer) **36**, 294.
Jodallyl, Einwirk. eines Gemisches von J., Jodäthyl u. Zink auf Oxalsäureäthyläther (Barataeff) **35**, 7.
Jodäthyl, Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, J. u. Zink auf Oxalsäureäthyläther (Barataeff) **35**, 7.
Jodbenzol, Darstellung von J. aus Phenylhydrazin u. titrimetrische Bestimmung des letzteren (von Meyer) **36**, 115.
Jodcyan, zur Kenntniss der Blausäure u. des J.s (von Meyer) **36**, 292.
Jodsäure, J. u. schweflige Säure (von Meyer) **36**, 293; J. u. Jodwasserstoff, das. S. 293.

Kalisalzlauge, Verarbeitung Stassfurter K. mit überwiegendem Kochsalzgehalt (Fischer) **36**, 222.
Kalk, krystallisirter (Rammelsberg) **35**, 103.
Kalksilicat (Rammelsberg) **35**, 102.
Ketone, Beiträge zur Kenntniss der aromatischen K. (Elbs) zweite Mittheilung **35**, 465; Beiträge zur Kenntniss der Sulfonk. (Rob. u. Wilh. Otto) **36**, 401.
Kobaltammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der K. (Jörgensen) VIII. über die Luteokobaltsalze **35**, 417.
Kochbrunnen, neue chemische Untersuchung des K.s zu Wiesbaden (R. Fresenius) **35**, 122.
Kohlenoxysulfid, über die Darstellung u. Eigenschaften des K.s (Klason) **36**, 64.
Kohlensäure, Apparat zur Bestimmung von K. (Carbonaten) u. allen ähnlichen Gasen (Bauer) **35**, 86.
Kritik der Grundlagen u. Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper (Brühl) **35**, 181, 209.
Krystallwasserbindung, über den Einfluss der Wärme auf die K. des Natriummonosulfids (Göttig) **35**, 89.
Kyaphenin, Synthese von K. (Klason) **35**, 82; Bemerkungen hierzu (E. von Meyer) das. S. 84.

Lösungen, Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen L. (Th. Thomsen) **35**, 145.

Maleïnderivate des Phenylhydrazins (Hötte) **35**, 295.
Mangan, Beiträge zur Chemie des M.s u. Fluors (Christensen) I. Das Verhalten der höheren Manganoxyde gegen Halogenwasserstoffsäuren **35**, 57, 161; II. Das Atomgewicht des Fluors u. die Anwendung der Manganiddoppelfluoride zur Bestimmung desselben, das. S. 541; Beiträge zur Chemie des M.s (Franke) **36**, 31, 166, 451.
Methoxyldiallylessigsäure, über die M. u. ihre Salze (Barataeff) **35**, 1.
Methoxylgruppen, Wärmewerth der M. in den Phenyläthern (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35**, 29.
Methylal, Wechselwirkung von β-Naphtylamin, M. u. Aceton (Reed) **35**, 314.
Methylen, über substituirte Diamine des M.s (Ehrenberg) **36**, 117.
Methylgruppen, Wärmewerth der M. in den homologen Aethern (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35**, 28.
Mineralquellen. Neue chem. Untersuchung des Kochbrunnens zu Wiesbaden (R. Fresenius) **35**, 122; chem. Unters. der Schützenhof-Quelle zu Wiesbaden (H. Fresenius) **35**, 237; die Analyse der Mutterlauge u. des salzhaltigen Wassers eines in der Nähe der Stolüpin'schen M. gelegenen See's (Bulitsch) **35**, 360.
Minjak Tengkawang, über ein aus

Borneo stammendes festes Pflanzenfett (Geitel) **36,** 515.
Monochlorbenzol, isobutylirtes M. (v. Dobrzycki) **36,** 399.
Monochlorsalicylsäuren, Synthese der isomeren M. (Varnholt) **36,** 16.
Monophenylsulfonaceton (Rob. u. Wilh. Otto) **36,** 402.

β-Naphtoacridin (Reed) **35,** 317.
Naphtochinoline, über Methylderivate der N. (Reed) **35,** 298.
β-Naphtylamin, Wechselwirkung von β-N., Methylal u. Aceton (Reed) **35,** 314.
Natriumacetessigäther, über die Addition von N.-n u. Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren (Michael) **35,** 349; über neue Reactionen mit N. u. Natriummalonsäureäther (Michael) **35,** 449.
Natriummalonsäureäther, über die Addition von Natriumacetessig- u. N.-n zu den Aethern ungesättigter Säuren (Michael) **35,** 349; über neue Reactionen mit Natriumacetessig- u. N. (Michael) **35,** 449.
Natriummonosulfid, über den Einfluss der Wärme auf die Krystallwasserbindung des N.s (Göttig) **35,** 89.
Natriumsalze, über die Einwirkung von Natron auf einige normale N. (Th. Thomsen) **35,** 145.

Orthonitrophenylpropiolsäure, über Bildung des Indigblau aus O. mittelst Cyankalium (Michael) **35,** 254.
Orthooxybenzolcarbonsäure, über paraisobutylirte O. (von Dobrzycki) **36,** 389.
Oxalsäureäther, über das Verhalten von O. zu Resorcin (Michael) **35,** 510.
Oxalsäureäthyläther, Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, Jodäthyl u. Zink auf (O. Barataeff) **35,** 7.
Oxystearinsäuren, zur Geschichte der O. verschiedenen Ursprungs Mich., Const. und Alex. Saytzeff) **35,** 369.

Paratoluidin, Formaldehyd u. P. (Tröger) **36,** 227.
Paratolylsulfonacetonverbindungen (Rob. u. Wilh. Otto) **36,** 425.
Parawolframate, zur Kenntniss der P. (Gonzalez) **36,** 44.
Phenolreihe, über den Wärmewerth der Aether der P. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35,** 22; Wärmetönung bei der Bildung der Aether der P. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **36,** 15.
Phenyläther, Wärmetönung bei der Bildung der P. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35,** 33.
Phenylhydrazin, Einwirkung von P. auf Anhydride zweibasischer Säuren, insbesondere Phtalsäureanhydrid (Hötte) **35,** 265, 293, 295. Darstellung von Jodbenzol aus P. u. titrimetrische Bestimmung des letzteren (von Meyer) **36,** 115.
Phosphorwasserstoff, über hydroxylirten P. (Franke) **35,** 341.
Phtalsäureanhydrid, Einwirkung von Phenylhydrazin auf P. (Hötte) **35,** 265, 282, 289.
Phtalylphenylhydrazin, α-P. (Hötte) **35,** 270; Abkömmlinge des P. das. S. 273ff.; β-P. das. S. 285ff.
Propylenbromid, über die Umlagerung des Trimethylenbromids in P. (Gustavson) **36,** 303.

Resorcin, über das Verhalten von Oxalsäureäther zu R. (Michael) **35,** 510.
Rhodanwasserstoff, über die freie Thiocyansäure u. Cyansäure u. ihre Verbindungen mit Aether u. Alkoholen (Klason) **35,** 400; über die Einwirkung von Säuren auf R. (Klason) **36,** 57; quantitative Bestimmung des Rh. das. S. 74.

Santoninfabrikation, Studien über die S. (Busch) **35,** 322.
Schützenhof-Quelle, chemische Untersuchung der Sch. zu Wiesbaden (H. Fresenius) **35,** 237.
Schwefelcyanmethyl, Einwirk. von Chlor auf S. (James) **35,** 459.

Schwefelharnstoff, über Abkömmlinge des S. (McGowan) **36**, 216.
Seifen, Bestimmung der Fettsäuren in S. (Bauer) **35**, 88.
Silico-Carbonat, krystallisirtes S. (Rammelsberg) **35**, 108.
Sodafabrikation, über einige seltenere Produkte der S. (Rammelsberg) **35**, 97.
Succinylderivate des Phenylhydrazins (Hötte) **35**, 293.
Sulfocyanide, über die Einwirkung von Chlor auf organische S. (James) **35**, 459.
Sulfonketone, Beiträge zur Kenntniss der S. (Rob. u. Wilh. Otto) **36**, 401.

Tetrabromdiallylcarbinolacetat, üb. den durch Einwirkung von essigs. Silber aus T. gewonnenen Essigsäureäther (Dieff) **35**, 17.
Tetramethyldiamidodiphenyläthan (Tröger) **36**, 241.
Thiocyansäure, über die freie T. u. Cyansäure u. ihre Verbindungen mit Aether u. Alkoholen (Klason) **35**, 400; über die Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoff (Klason) **36**, 57; quantitative Bestimmung des Rhodanwasserstoffs, das. S. 74.
Thonerde-Kalksilicat, (Rammelsberg) **35**, 98.
a-Trichlorbenzolhexachlorid (Willgerodt) **35**, 415.
Trimethylen, über eine neue Darstellungsmethode des T. (Gustavson) **36**, 300.
Trimethylenbromid, über die Umlagerung des T.s in Propylenbromid (Gustavson) **36**, 303.
Trimethylentricarbonsäure, über die Constitution der T. (Michael) **35**, 132.
Triphenylmethan, zur Kenntniss der Derivate des T. (Ullmann) **36**, 246.

Verbrennungswärmen, über die Beziehungen der nach verschiedenen Methoden ermittelten V. organischer Verbindungen (Stohmann) **36**, 131.

Wärmetönung, W. bei der Bildung der Phenyläther (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) **35**, 33.

Zimmtsäuren, die Reduction von Alpha- u. Alloalphabromz. zu Zimmtsäure (Michael) **35**, 357.

Autorenregister.

Barataeff, S., über die Methoxyldiallylessigsäure u. ihre Salze **35**, 1; Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, Jodäthyl u. Zink auf Oxalsäureäthyläther **35**, 7.

Bauer, R., Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure u. allen ähnlichen Gasen **35**, 86; Bestimmung der Fettsäuren in Seifen, das. S. 88.

Bokorny, Th., s. O. Loew u. Th. Bokorny.

Brühl, J. W., Kritik der Grundlagen u. Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper **35**, 181, 209.

Bulitsch, P., die Analyse der Mutterlauge u. des salzhaltigen Wassers eines in der Nähe der Stolüpin'schen Mineralquellen gelegenen See's **35**, 360.

Busch, A., Studien über die Santoninfabrikation **35**, 322.

Christensen, O. T., Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors **35**, 57, 161; **36**, 541.

Claisen, L., Bemerkung über die Addition von Aethylmalonat, an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung **35**, 413.

Cohn, S., über die Löslichkeit von Gyps in Ammoniaksalzlösungen **35**, 43.

Dieff, W., über den durch Einwirkung von essigsaurem Silber aus Tetrabromdiallylcarbinolacetat gewonnenen Essigsäureäther **35**, 17.

Dobrzycki, L. v., über paraisobutylirte Orthooxybenzolcarbonsäure **36**, 389.

Ehrenberg, A., über substituirte Derivate des Methylendiamins **36**, 117.

Elbs, K., Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone. 2. Mittheilung **35**, 465.

Finger, H., s. A. Weddige u. H. Finger.

Fischer, H., Verarbeitung Stassfurter Kalisalzlauge mit überwiegendem Kochsalzgehalt **36**, 222

Franke, B., neue Gasbürette **35**, 259; über hydroxylirten festen Phosphorwasserstoff **35**, 341; Beiträge zur Chemie des Mangans **36**, 31, 166, 451.

Fresenius, Heinr., chemische Untersuchung der Schützenhof-Quelle zu Wiesbaden **35**, 237.

Fresenius, R., neue chemische Untersuchung des Kochbrunnens zu Wiesbaden u. Vergleichung der Resultate mit den 1849 von mir erhaltenen **35**, 122.

Geitel, A. C., über Minjak Tengkawang, ein aus Borneo stammendes festes Pflanzenfett **36**, 515.

Göttig, Chr., über den Einfluss der Wärme auf die Krystallwasserbindung des Natriumsulfids **35**, 89; über die Krystallisation der Alkalihydrate aus alkoholischer Lösung **35**, 560; **36**, 56.

Gonzalez, C., zur Kenntniss der Parawolframate **36**, 44.

Gowan, G. Mc., über Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs **36**, 216.

Gustavson, G., über eine neue Darstellungsmethode des Trimethylens **36**, 300; über die Umlagerung des Trimethylenbromids in Propylenbromid, das. S. 303.

Hentschel, W., Darstellung von Aconitsäure **35**, 205; über gechlorte Ameisensäuremethyläther u. verwandte Körper **36**, 99, 209, 305, 468.

Herzberg, A., s. F. Stohmann, P. Rodatz u. W. Herzberg.

Hötte, B., Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride zweibasischer Säuren, insbesondere Phtalsäureanhydrid **35**, 265.

James, J. W., über die Einwirkung von Chlor auf organische Sulfocyanide **35**, 459.

Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen. VIII. über die Luteokobaltsalze **35**, 417.

Klason, Peter, Synthese von Kyaphenin **35**, 82; über die freie Thiocyansäure u. Cyansäure u. ihre Verbindungen mit Aether u. Alkoholen **35**, 400; über die Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoff **36**, 57; über die Darstellung u. Eigenschaften des Kohlenoxysulfids, das. S. 64; quantitative Bestimmung des Rhodanwasserstoffs das. S. 74.

Körner, M., über Benzoyl-o-Amidobenzamid **36**, 155.

Lintner, C. J., Studien über Diastase. II. Abhandlung **36**, 481.

Loew, O. u. Th. Bokorny, chemisch-physiologische Studien üb. Algen **36**, 272.

Menschikoff, P., über die Einwirkung von Zinkäthyl und Jodzinkäthyl auf Butyron **36**, 347.

Meyer, E. von, Bemerkungen zu der Abhandlung von P. Klason über Synthese von Kyaphenin **35**, 84; Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig, mitgetheilt von E. v. M. **35**, 265, 298, 513; Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. M. **36**, 31, 166, 451; Darstellung von Jodbenzol aus Phenylhydrazin u. titrimetrische Bestimmung des letzteren **36**, 115; zur Kenntniss der Blausäure u. des Jodcyans **36**, 292; Untersuchungen über Isatosäure und Abkömmlinge derselben, mitgetheilt von E. v. M. **36**, 370.

Michael, A., über eine bequeme Darstellungsweise von bromirten Fettsäuren **35**, 92; das Verhalten von Essigsäure u. einigen Derivaten derselben gegen Fünffach-Chlorphosphor, das. S. 95; über die Constitution der Trimethylentricarbonsäure, das. S. 132; zur Kenntniss der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Acetamid, das. S. 207; über die Bildung des Indigblau aus Orthonitrophenylpropiolsäure mittelst Cyankalium das. S. 254; über die Addition von Natriumacetessig- u. Natriummalonsäureäther zu den Aethern ungesättigter Säuren das. S. 349; die Reduction von Alpha- u. Alloalphabromzimmtsäuren zu Zimmtsäure das. S. 357; über neue Reactionen mit Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther, das. S. 449; über das Verhalten von Oxalsäureäther zu Resorcin das. S. 510; Antwort auf eine Bemerkung von L. Claisen **36**, 113.

Michael, A., u. G. M. Browne, über Alloisomie in der Crotonsäurereihe **35**, 257; über aromatische Hydroxylamine, das. S. 358; zur Isomerie in der Crotonsäurereihe **36**, 174.

Müller, M., über die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bleiröhren **36**, 317.

Ostwald, W., Studien zur chemischen Dynamik. 5. Abhandlung: über die Affinitätsgrössen der Basen **35**, 112.

Otto, Rob., zur Kenntniss der Disulfone der Formel $\overset{III}{R}\overset{II}{R}_2(SO_2)_2$ und $\overset{II}{R}_2(SO_2)_2$ **36**, 433.

Otto, Rob., u. Wilh. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone **36**, 401.

Otto, R. u. K. Voigt, zur Kenntniss des starren α-Dichlorcyanäthyls. Ueberführung desselben in das mit dem Kyanäthin isomeren Cyanurtriäthyl **36**, 78.

Otto, Wilh., s. Rob. Otto u. Wilh. Otto.

Rammelsberg, C., über einige seltenere Produkte der Sodafabrikation **35**, 97.
Reed, J. H., über Methylderivate der Naphtochinoline u. über β-Naphtoacridin **35**, 298.
Reformatsky, A., über die Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylketon; Synthese des Diäthylmethylcarbinols **36**, 340.
Rodatz, P., s. F. Stohmann, P. Rodatz u. W. Herzberg.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von A. S. **35**, 1, 7, 17, 360, 369; **36**, 340, 347.
Saytzeff, Mich., Const. u. Alex., zur Geschichte der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs **35**, 369.
Schmidt, G., über Isatosäure **36**, 370.
Schneider, R., über das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens zum Jod u. über zwei neue Arsenverbindungen **36**, 498.
Senf, A., zur Kenntniss des Cyananilins, Cyanphenylhydrazins u. analoger Verbindungen **35**, 513.
Sleenbuch, Chr., einige constante Gasentwicklungsapparate **35**, 364.
Stohmann, F., calorimetrische Untersuchungen. 11. Abhndl.: F. Stohmann, P. Rodatz u. W. Herzberg: über den Wärmewerth der Aether der Phenolreihe **35**, 22; 12. Abhndl.: F. Stohmann, P. Rodatz u. W. Herzberg: über den Wärmewerth der Homologen des Benzols, das. S. 40; 13. Abhandl.: F. Stohmann, Rodatz u. W. Herzberg: über den Wärmewerth der Benzoylverbindungen **36**, 1; 14. Abhndl.: F. Stohmann: über die Beziehungen der nach verschiedenen Methoden ermittelten Verbrennungswärmen, das. S. 131; 15. Abhandl.: Stohmann, Rodatz u. Herzberg: über den Wärmewerth weiterer Benzoylverbindungen, das. S. 353.
Stohmann, F., zur weiteren Beleuchtung der Untersuchungen des Herrn Julius Thomsen **35**, 136.

Thomsen, Th., Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen. III. Ueber die Einwirkung von Natron auf einige normale Natriumsalze **35**, 145.
Tröger, J., über einige mittelst nascirenden Formaldehyds entstehende Basen **36**, 225.

Ullmann, C., zur Kenntniss der Derivate des Triphenylmethans **36**, 246.
Varnholt, L., Synthese der isomeren Monochlorsalicylsäuren **36**, 16.
Voigt, K., s. R. Otto u. K. Voigt.

Weddige, A., Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids, mitgetheilt von A. W. **36**, 141, 155; über Acetyl-o-Amidobenzamid u. einige Derivate desselben **36**, 141.
Weddige, A., u. H. Finger, Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzamid **35**, 262.
Willgerodt, C., Indium u. Gallium als Halogenüberträger **35**, 142; die Halogenüberträger in den natürlichen Gruppen u. den Perioden der Elemente, das. S. 391; über Halogenbenzolhaloïde, besonders über α-Trichlorbenzolhexachlorid, das. S. 415.
Winkler, Cl., Mittheilungen über das Germanium. 2. Abhandlung **36**, 117.

Berichtigungen.

Bd. 36, S. 436, Zeile 13 v. ob. (unter der zweiten Formel) lies Bromäthyl statt Bromäthylen.

„ „ „ 439, „ 14 v. ob. lies 54′, 4 statt 50 : 4.

„ „ „ 439, „ 15 v. ob. „ 50′, 6 „ 50 : 6.

„ „ „ 439, „ 16 v. ob. „ 11′, 2 „ 11 : 2.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON OTTO LINNÉ ERDMANN,

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE.

REDIGIRT

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE. BAND 30.